GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO IV. VOL. IV.—1874

PALERMO
Uff. tipografico di Michele Amenta
1874

1876, Feb. 19.
Ward Fund.

INDICE DEGLI AUTORI

C

G

H

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

T

U

V

Z

AGGIUNTE

INDICE DELLE MATERIE

C

D

E

G

I

J

K

L

M

N

O

T

U

V

VOLUME IV. ANNO 1874.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

INDICE

FASCICOLO I E II

(Pubblicato il 25 febbraro)

FASCICOLO III

(Pubblicato il 30 marzo)

PALERMO
TIPOGRAFIA DI MICHELE AMENTA
1874.

FASCICOLO IV

(Pubblicato il 10 maggio)

FASCICOLO V

(Pubblicato il 10 giugno)

FASCICOLO VI, VII E VIII

(Pubblicato il 5 ottobre)

—

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Studj di Chimica Tossicologica

del Prof. FRANCESCO SELMI

fatti nel 1872

I.

RICERCA DELLA SOLANINA NEI CASI D' AVVELENAMENTO

Nelle ricerche tossicologiche si deve procurare di ottenere parecchie reazioni consecutive e speciali sopra una stessa quantità della sostanza tossica, e trattandosi di alcaloidi e di glucosidi è opportuno valersi del microscopio, cercando di trasformarli in qualche composto cristallizzato caratteristico.

La solanina è un glucoside che si trova nel *Solanum dulcamara*, nel *Solanum nigra* ed in altre solanacee; si forma nelle patate in via di germogliamento o quando si guastano sia per effetto del loro invecchiare sia perchè mal conservate. È specialmente per questi ultimi modi di formazione che la solanina fu causa spesse volte di avvelenamento.

La solanina fatta bollire con acido cloridrico o con acido solforico si scinde in *solanidina*, in due altri alcaloidi ed in glucosio (Zwenger e Kind).

L'autore osserva che lo sdoppiamento avviene anche lasciando lungo tempo a se le soluzioni acide e tanto più facilmente quanto maggiore è la temperatura ambiente; più presto ancora se il sale di solanina è in soluzione alcoolica. Accade perciò che col processo generale d'estrazione degli alcaloidi dai visceri la solanina si sdoppia. Ha osservato che lo sdoppiamento può avvenire anche nel

ventricolo e difatti facendo digerire per 24-36 ore la solanina nel succo gastrico osservò la trasformazione parziale in solanidina.

Si conoscono per la solanina le reazioni seguenti:

1° Coll'acido solforico concentrato e freddo dà un color *ranciato-bruno* che passa al giallo e dopo alcune ore al bruno-porpora.

2° Col cromato neutro di potassio dà un precipitato giallo amorfo, solubile nell' acido acetico e coll' acido solforico si scioglie colorandosi in azzurro.

3° Col joduro di potassio jodurato dà un precipitato rosso ranciato.

4° Coll'acido bromidrico bromurato dà un precipitato giallo ranciato (Wormley).

5° Coll' acido nitrico concentrato si colora in rosso (Zwenger e Kind).

6° Col $PtCl_4$ dà un color violaceo che scompare col raffreddamento e ritorna per l'azione del calore (Missaghi).

Per ottenere quest'ultima reazione fa d'uopo evaporare a b. m. la soluzione di solanina a cui s'è aggiunto poco acido cloridrico e sul residuo secco e caldo versare alcune goccie di $PtCl_4$. L'autore però ed il suo assistente Sig^r Betelli hanno trovato che questa reazione non si ottiene costantemente.

Queste reazioni richieggono una quantità non piccola d' alcaloide, invece le seguenti danno migliori risultati:

1° La soluzione cloridrica di solanina coll'acido jodidrico jodurato, dà un precipitato rosso-rubino insolubile in un' eccesso di reagente, nella benzina, nel CS_2 e nell'etere, solubile nell'alcoole. Al microscopio appare formato da granellini che col tempo cristallizzano.

2° Ad una goccia di soluzione cloridrica di solanina aggiuugendo una traccia di soluzione diluitissima di cloruro platinico e facendo evaporare su lastra di vetro tenuta alla temperatura di 65-70°, si ha una macchia che diviene a poco a poco violacea e che appare, al microscopio, formata di lunghi aghi scoloriti e di cristalli di cloruro platinico circondati da un aureola violacea. Se il $PtCl_4$ è in eccesso la reazione non si osserva. Ciò spiega come col metodo descritto dal Missaghi non si abbia alle volte la reazione. Osservasi anche che evaporando a 100° si forma la solanidina dalla quale non ottiensi la detta reazione.

3° Aggiungendo acido bromidrico puro al cloridrato di solanina e concentrando a 40-50°, si ottengono dei lunghi aghi ed all' orlo

della macchia si ha una materia granulosa di color giallo-azzurro; aggiungendo allora dell'acido solforico diluito e scaldando a 65-70° si sviluppa un bel color violetto.

4° Evaporando a 60° lo sciolto di cloridrato di solanina con poca soluzione d'acido arsenico o fosforico non si ha reazione, però aggiungendovi acido solforoso ed evaporando di nuovo a secco si manifesta un magnifico color violetto che scompare col raffreddamento e ritorna per l'azione del calore.

5° Se si svapora la soluzione di solanina con acido acetico e si aggiunge acido nitrico e di nuovo s' evapora, ottiensi un residuo che per l' aggiunta di soda, potassa o ammuniaca sviluppa un bel color giallo cedrino, solubile nell'alcool con color giallo.

6° Se si aggiunge dell'acido fosforico al residuo dell'evaporazione dell' acetato di solanina e poi un granello d' acido molibdico e si scalda a 70°, ottiensi un bellissimo color viola che passa al verde, indi all'azzurro.

Ricerca della solanidina. Per la facile trasformazione della solanina in solanidina questa può trovarsi nei visceri in casi d' avvelenamento e perciò l' autore ha fatto l' esame delle reazioni di questa sostanza.

	Precipitato
Acido jodidrico jodurato	giallo chiaro
Acido bromidrico bromurato	giallo cedrino
Percloruro d'oro	bianco
Percloruro di platino	«
Acido picrico	giallo
Acido tannico	bianco
Cromato di potassio	«
Reattivo di Meyer	bianco

Il precipitato ottenuto coll'acido bromidrico bromurato per evaporazione ed osservato al microscopio si mostra formato da cristalli aciculari uniti in fascetti.

Solanidina ed acido cloridrico. La soluzione acquosa di solanidina saturata con acido cloridrico indi evaporata ed osservata al microscopio manifesta una bella cristallizzazione a foglie stellate ed arborizzate ; forma questa caratteristica e ben diversa da quella del cloridrato di solanina. Meglio è saturare la solanidina in soluzione alcolica.

Solanidina ed acido bromidrico. Neutralizzando esattamente la soluzione di solanidina con acido bromidrico si hanno, per evaporazione, dei lunghi cristalli aghiformi. Se la soluzione evaporata, ma non secca, si lascia a se per alcuni giorni fornisce delle belle tavole romboidali.

Solanidina ed acido solforico. Trattata con acido solforico concentrato o diluito non si colora; Dragendorff che in questo caso, osservò un coloramento rosso, impiegò probabilmente della solanidina impura.

Solanidina con acido bromidrico bromurato, acido jodidrico jodurato e acido solforoso. Il cloridrato di solanidina svaporato a secco e trattato con HBr bromurato dà un color giallo ranciato; aggiungendo poi dell'HJ jodurato, evaporando a temperatura ordinaria ed essiccando a 40° si hanno dei cristalli aghiformi insieme a macchie gialle (jodo ?); finalmente trattando il tutto con acido solforoso, più volte, scompaiono le macchie gialle e restano dei cristalli aciculari.

Solanidina acido nitrico ed alcali. L'acetato di solanidina, evaporato, trattato con acido nitrico, di nuovo evaporato ed infine trattato con soda o ammoniaca sviluppa un intenso color giallo-cedrino.

Solanidina con acido fosforico e molibdico. Aggiungendo al residuo dell'evaporazione a 70-75° dell'acetato di solanidina, dell'acido fosforico diluito e quindi un granello d' acido molibdico si sviluppa un bel color violetto che passa al verde e quindi all'azzurro (per riduzione dell'acido molibdico).

II.

ESTRAZIONE DEGLI ALCALOIDI DAI VISCERI E RICERCA DELLA NICOTINA, BRUCINA E STRICNINA.

Col metodo di Stas modificato da Otto o con quello di Uslar, l'estrazione degli alcaloidi dai visceri riesce assai lunga e difficilmente si ottiene l'alcaloide puro. Il seguente metodo è scevro di questi incovenienti:

I visceri tagliuzzati, trattati con alcool e qualche goccia d'acido solforico si lasciano in digestione per alcune ore, indi si filtra per pannolino, si spreme e di nuovo si ripete quest' operazione con alcoole. Evaporato l' alcool a b. m., si filtra, si concentra a sci-

roppo ed al residuo si mescola dell' idrato baritico recentemente preparato. In questo modo si fa una pasta la quale rendesi dura coll'aggiunta di barite anidra e di vetro pesto. La materia ridotta in polvere grossolana come la sabbia e posta entro un pallone di vetro, si agita con etere scevro d'alcoole. Si rinnovano per due o tre volte le estrazioni con etere. Coll'evaporazione di alcune goccie dei liquidi eterei si vedrà se il residuo è solido o liquido, se ha reaziono alcalina ecc. Dagli indizii avuti se risulta la presenza di un alcoloide volatile allora si compie l' evaporazione a bassa temperatura previa l'aggiunta di un poco d'acido solforico.

L'alcaloide così avuto non è affatto puro e si purifica facendolo digerire per alcune ore a debole calore e tenendo chiuso il vaso con idrato di piombo umido e recentemente preparato. Indi si estrae con etera l'alcoloide puro.

DI UN REATTIVO UTILISSIMO PER LA RICERCA DEGLI ALCALOIDI

L' acido jodidrico jodurato si presta assai bene come reattivo perchè: 1.° la reazione che fornisce è commune a tutti gli alcaloidi, come nel caso del joduro di potassio jodurato, 2.° per evaporazione non lascia residuo fisso, il quale potrebbe generare confusione nelle osservazioni microscopiche; 3.° genera cogli alcaloidi venefici dei composti cristallizzati (che sembrano jodidrati dell'alcoloide perjodurato) la cui forma fondamentale è il romboedro, ma che differiscono tra loro, pel colore, per l'aspetto ed il modo d'aggregazione.

Si prepara mescolando 20 gr. di jodo con 150 gr. d'acqua e facendosi gorgogliare una corrente di acido solfidrico alla scomparsa del jodo. Si decanta il liquido dal solfo depostosi, si scalda leggermente per scacciare l'acido solfidrico, si filtra e si satura con jodo scaldando a b. m. Ottiensi cosi un liquido bruno detto ***soluzione di*** 1.° ***grado***. Fa d'uopo conservarlo all'oscuro per impedire che si decomponga, con separazione di jodo. La ***soluzione di*** 2.° ***grado*** si ha diluendo la 1ª con un vol. d' acqua e quella di 3° ***grado*** diluendo 1 vol. della 2ª con 3 vol. d'acqua.

Per usare questo reattivo se ne fa cadere una goccia sopra una goccia della soluzione acquosa del sale dell' alcaloide. Si ha così un torbido o precipitato bruno che osservato al microscopio appare amorfo ma che col tempo (scaldando o no a dolce calore) cristal-

lizza. Alle volte si veggono due forme cristalline di color diverso una rossa o ranciata o color avana, l'altra gialla.

Questi composti lasciati a se perdono del jodo onde per conservarli fu d' uopo ricoprirli con lastre di vetro e saldate con mastice.

Ricerca della nicotina. La reazione di Roussin è la sola che sveli con sicurezza la nicotina. Le reazioni indicate dal Dragendorff richiedono troppa materia e quelle di Wormley non sono sempre sicure.

La reazione seguente si effettua anche con piccolissima quantità di materia ed è caratteristica:

Una goccia o due del liquido acido in cui si crede esista l'alcaloide si fa evaporare a leggero calore o a temperatura ordinaria e la macchia rimasta si bagna con acido acetico o con acido solforico o cloridrico in quantità tale che basti a sciogliere la materia secca. Indi si tratta con soluzione di 1.° grado dell'acido jodidrico jodurato e si evapora a 15-20°. Dopo mezz'ora od un ora si hanno dei bellissimi cristalli visibili ad occhio nudo, bruni e che al microscopio si dimostrano laminette romboidali o prismi, di color avana.

Se l'acido solvente o la soluzione jodurata sono in eccesso i cristalli non si formano o tardano molto a formarsi. In questi casi per avere i cristalli si tratta la macchia con acido nitrico, si mette ad evaporare a temperatura ordinaria sino a secco e si tratta di nuovo col reattivo jodurato; così si formano dei bei cristalli.

Dopo alcune ore i cristalli si guastano, e per riottenerli basta trattare la macchia di nuovo con acido jodidrico jodurato.

Sarà utile fare un' esperienza di confronto con cloridrato di nicotina.

Ricerca della brucina. La ricerca della brucina è facile e sicura colle reazioni conosciute. Quando è in piccolissima quantità però giova impiegare la reazione seguente:

Evaporate successivamente varie goccie del liquido, si trattano con acido bromidrico bromurato; si ha così un precipitato giallo chiaro che scompare e che scaldato a 40° ed essicato a temperatura ordinaria lascia una macchia violacea. Trattando questa con acido nitrico, non in eccesso, il color violaceo si fa più intenso, dopo passa al rosso ed infine diventa pavonazzo.

Anche la seguente reazione è sensibile:

La soluzione evaporata e trattata con acido jodidrico jodurato

fornisce un precipitato bruno che per evaporazione spontanea lascia una macchia rugginosa la quale al microscopio si mostra formata da ciuffi cristallini di color rosso-ranciato mescolati a laminette lunghe romboidali. Questi cristalli sono caratteristici della brucina.

Se la brucina estratta dai visceri non è pura si opera come segue: lo sciolto, nel quale credesi esistere la brucina, si concentra e si tratta con la soluzione di 1° grado e quindi vi si aggiunge acido lattico (preparato con 10 goccie d'acido lattico sciropposo e 10 gr. d'acqua), scaldando a 50-60°, sino a che il precipitato siasi disciolto. Per raffreddamento, dopo 12 a 24 ore, si hanno dei cristalli gialli in forma di aghi aggruppati o di laminette lunghe disposte a stella.

RICERCA DELLA STRICNINA. L'acetato di stricnina scaldato leggermente con acido jodidrico jodurato, dà, per raffreddamento, dei lunghi aghi sottili di color marrone scuro aggruppati a stella o a croce od isolati, caratteristici. Il reattivo non dev'essere in eccesso.

Se la brucina è impura non fornisce questi cristalli o difficilmente. Occorre allora purificarla coll'idrato piombico come fu detto più sopra.

Se la cristallizzazione è lenta i cristalli sono assai grossi.

III.

RICONOSCIMENTO DELL' ACIDO CIANIDRICO NEI CASI D' AVVELENAMENTO

Ottenuto il liquido acquoso dalla distillazione delle materie sospette, inacidite, si cerca generalmente l'acido cianidrico, neutralizzando con soda, aggiungendo del solfato ferroso-ferrico e quindi neutralizzando con acido cloridrico; alcuni impiegano il cloruro ferrico o dell'acido cloridrico in cui è sciolto il cloruro ferrico. Però l'autore osserva che eccedendo alle volte nella quantità del sale ferrico la reazione non avviene o non è ben netta. Egli opera con vantaggio nel modo seguente: al liquido alcalino s'aggiunge del *solfato ferroso puro,* si lascia a se per qualche tempo acciò succeda l'ossidazione e si agita quindi il liquido sino alla formazione

d' un bel color verde scuro. Allora aggiungendo dell' acido clori-drico ottiensi immediatamente l'azzurro di Prussia.

Dall' azzurro di Prussia si possono ottenere tutte le altre reazioni dell'acido cianidrico. Perciò si filtra il piccolo precipicato ed insieme al filtro si scalda con ossido di mercurio. Lo sciolto filtrato, contiene il cianuro di mercurio che potrà riconoscersi al microscopio per la sua facile cristallizzazione. Versando dell'acido solfidrico nel liquido si sviluppa odore d'acido cianidrico, si filtra e dal filtrato ottiensi la reazione di Liebig col solfuro d' ammonio ed un sale ferrico

Altra reazione sensibile per l'acido cianidrico è la seguente che può eseguirsi sul liquido ottenuto dalla scomposizione dei cianuro di mercurio coll' acido solfidrico : si aggiunge della potassa caustica diluita al solfato ferroso e si agita sino a che il precipitato sia di un verde chiaro, indi si tratta con acido acetico diluito (1 per 8 acqua) sino a che il precipitato sia sciolto ed il liquido conservi odore d' acido acetico. Allora versando il cianuro di potassio ed agitando, il liquido s'intorbida ed acquista un color giallo intenso, finalmente trattandolo aon acido cloridrico sviluppa un bel colore verde. Se l' acido cianidrjco è in quantità discreta si hanno dei fiocchetti verdi i quali anch'essi scaldati coll' ossido di mercurio danno il cianuro di mercurio.

Reattivi vecchi e reattivi nuovi del fenolo ordinario

di EGIDIO POLLACCI (1)

Il fenolo ordinario, già sì ampiamente studiato dal punto di vista della chimica pura, non che dal lato igienico, terapeutico e industriale, mancava di reattivi capaci di svelarne con sicurezza la presenza. Esperienze eseguite a tale scopo nel mio laboratorio, offrirono delle risultanze, che io mi permetto far conoscere, nella lusinga di aggiungere qualche notizia intorno alla ricerca di detto corpo.

Immergendo delle scheggiole di legno d'abeto, prima in un soluto acquoso di fenolo, poi nell'acido cloridrico, e quindi esponendole ai raggi del sole, il legno colorasi costantemente in bleu. La

(1) Nota letta all'XI Congresso degli Scienziati Italiani.

reazione fu creduta speciale e venne perciò consigliata nella ricerca del fenolo.

Ma il Wagner non tardò ad accorgersi che il solo acido cloridrico dava luogo presso a poco ai medesimi effetti.

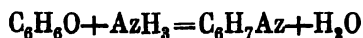
Io pure mi sono assicurato che puossi avere la colorazione bleu senza il concorso del fenolo. I resultati però non sono perfettamente identici; con l'intervento del fenolo non si ha che il color bleu, e questo manifestasi nel legno, mentre col solo acido cloridrico, oltre il bleu, che si osserva nel legno, si colorano pure l'alburno e la parte corticale, il primo in verde-bluastro e la seconda in violetto deciso. Ho io notato inoltre che la colorazione bleu, anzichè aumentare, diminuisce invece col crescere del grado di concentrazione del soluto fenico, il che—entro certi limiti — equivale in qualche modo a dire essere l' intensità della colorazione in ragione inversa dello stato di concentrazione del fenolo. È probabile che un tal fatto dipenda dalla causticità del fenolo stesso, il quale, in istato di concentrazione, potrebbe benissimo distruggere la sostanza, o le sostanze, da cui la colorazione dipende.

Nella ricerca del fenolo vien'anche raccomandata la proprietà, che esso ha, di colorarsi in violetto, tendente più o meno al bleu, per l'aggiunta di un sale di ferro al massimo di ossidazione. Fra i sali ferrici, il più adattato è il percloruro, adoprandolo allungato con acqua ed il più possibilmente neutro. Ponendosi nelle opportune condizioni, la reazione, secondo le mie esperienze, è sensibile fino ad $^1/_{2000}$, ma d'altra parte essa è troppo generale per potervi fondare un giudizio.

É divero, l'acido idrocumarico, ed in genere tutti i fenoli, gli acidi tannici, i composti salicilici, ed altre sostanze ancora danno, coi sali ferrici, delle colorazioni violette, volgenti più o meno all'azzurro od al verdastro.

La reazione col percloruro di ferro può essere adunque di qualche lume nella ricerca analitica del fenolo, ma essa d' altronde non ha nulla di speciale.

Di carattere un po' meno generale è la colorazione bleu, che producesi per l' azione successiva dell' ammoniaca e di un ipoclorito sul fenolo. La reazione deriva naturalmente dall' anilina, che si forma per l'azione dell'ammoniaca sul fenolo stesso, la quale anilina reagendo a sua volta con l' ipoclorito, dà luogo alla così detta azulmina, cui il color bleu è dovuto:

$$C_6H_6O + AzH_3 = C_6H_7Az + H_2O$$

Nelle ricerche analitiche la prima precauzione da aversi sarà quella dunque di escludere, dalle materie da esaminare, la presenza dell'anilina.

Il miglior modo d' eseguire il saggio è quello di aggiungere al liquido da analizzare un quarto circa del suo volume di ammoniaca, indi alcune gocce di soluto acquoso d' ipoclorito di calcio fatto nel rapporto di 1 a 20, trattando cioè una parte d'ipoclorito con 20 d'acqua stillata. Ciò fatto, scaldasi il liquido, ma dolcemente ed in maniera da non farlo bollire, diversamente la reazione potrebbe mancare, come potrebbe ugualmente mancare adoprando un eccesso d'ipoclorito.

La sensibilità di questo reattivo non è inferiore a $^1/_{3000}$, e dà esso pure dei buoni risultati, purchè il fenolo trovisi semplicemente sciolto in acqua, e non in liquidi complessi, circostanza questa piuttosto difficile a realizzarsi, particolarmente nelle ricerche di chimica legale. Lorchè dovetti agire su liquidi contenenti materiali diversi, ne ebbi dei resultati poco soddisfacenti.

Aggiungasi che, oltre l'acido fenico, anche altre sostanze danno luogo a delle colorazioni più o meno bleu quando vengono trattate con ammoniaca e dell'ipoclorito di sodio o di calcio; l' acido cresilico, e il timol o acido timico sono, per esempio, di questo numero.

Facendo agire a caldo l'acido nitrico sul fenolo, questo, com'è noto, ne è vivamente attaccato, e protraendo l'ebollizione, trasformasi intieramente in acido picrico, ossia in fenolo trinitrico, che comunica al liquido un bel color giallo ed è capace di tingere ugualmente in bel giallo la lana e la seta. É questa una buona proprietà del fenolo, di cui ci possiamo utilmente valere all'occasione di doverne fare la ricerca, offrendo anche il vantaggio di una sensibità non comune.

L'acqua infatti tenente in soluzione non più di $^1/_{6000}$ di fenolo, per l'azione dell'acido nitrico colorasi nettamente in giallo, ed il liquido, convenientemente concentrato, può facilmente tingere la lana e la seta.

Ma, anche l'acido nitrico rappresenta un reagente meno generale de' due precedenti tuttavia non ha desso pure alcunchè di assolutamente speciale, non poche essendo le sostanze che, poste nelle medesime condizioni del fenolo, producono dell'acido picrico. La salicina, l'aldeide salicilica, la saligenina, l'indaco, la pelle con la massima parte degli albuminoidi, i peli, le unghie, la seta, la

lana, la cumarina, l'aloe, il benzoino ed il balsamo del Perù rientrano, per esempio, nel numero di quelle sostanze che, cimentate con acido nitrico, danno luogo a del fenolo trinitrico.

Dopo aver dato un cenno dei reattivi già noti, permetterommi ora ricordarne altri, fondati su certe proprietà del fenolo, che io ignorava. Uno di tali reattivi è il seguente:

Pongasi entro tubo d'assaggi, possibilmente a diametro non troppo largo, una certa quantità di acido solforico concentrato, tanto, per esempio, da elevare il liquido nel tubo sino all' altezza di 4 o 5 centimetri, indi facciasi scendere sopra all'acido il liquido acquoso da analizzare, *operando in maniera che i due liquidi non si mescolino*, ciò che ottiensi con la massima facilità valendosi di un contagocce, ossivvero di una pipetta, e facendo lievemente scorrere il liquido lungo le pareti del tubo.

Il liquido acquoso, in grazia della sua maggiore leggerezza galleggia naturalmente sul liquido acido.

Lasciando il tubo a se stesso, osservasi dopo qualche istante, nel punto di separazione dei due liquidi, l'apparizione di tre colori formanti, nel loro insieme, un fenomeno somigliante a quello cui danno luogo i liquidi biliari, trattati che siano con acido nitrico. I tre colori, che di per se non avrebbero quasi alcuna importanza per la ricerca del fenolo, riduconsi dipoi ad un solo, che è il rosso vermiglio, il quale partendo dal piano di divisione, e andando solamente di basso in alto, finisce, per diffondersi in tutta la massa del liquido fenico (1). Il colore si diffonde per gradi e lentamente, ma, una volta formatosi, è stabile e permane inalterato anche durante dei mesi.

Aggiugendo un alcali al liquido rosso previamente separato dall'acido, allora il color rosso passa al giallo, senza che il liquido perda nulla della sua primitiva trasparenza.

La sensibilità di questo reattivo oltrepassa di poco $^1/_{2000}$, ma d'altra parte serve a caratterizzare il fenolo assai meglio di quelli che sono stati precedentemente rammentati; il che sembrami non piccolo vantaggio, particolarmente per le ricerche tossicologiche, in cui è difficile che le materie da analizzare non contengano il fenolo che in tenuissima proporzione.

D'altronde, ancorchè il liquido fenico sia estremamente diluito

(1) Vi è qualche caso in cui tutti e tre i calori non si manifestano, ma, scorso il tempo necessario, il color rosso, il solo che accenni a presenza di fenolo, non manca mai.

vi ha sempre modo di concentrarlo operando nel modo che tra poco verrà detto.

Un altro metodo analitico, che ispira anche più confidenza di quello ora descritto ed a cui dovrà darsi la preferenza quando non si abbia tempo e materia da provarli entrambi, sta nella ossidazione del fenolo, ***praticandola però nelle speciali condizioni***, ***che saranno ora indicate.***

Entro una capsuletta ben pulita di porcellana, o sopra una lastra della stessa materia, ponesi un poco di acido solforico il più possibilmente concentrato, al quale si aggiunge quindi una proporzione relativamente piccolissima di bicromato di potassio, non trascurando di ben agitare la miscela acciocchè l' acido cromico divenuto libero possa sciogliersi ed uniformemente distribuirsi nell'acido solforico. Ciò fatto, si porta allora su questo liquido acido una gocciolina del liquido da analizzare (1), il quale, dato che contenga del fenolo, produce tosto, nel punto da esso toccato, una colorazione bruna, ossivvero questa stessa colorazione accompagnata da un deposito più o meno copioso di materia avente color bruno cioccolata. Allorchè il liquido fenico è diluitissimo, quando non contiene, per esempio, che circa $^1/_{3000}$ di fenolo, si ha in tal caso la sola colorazione bruna; ma se il fenolo trovasi in maggior proporzione, allora si ha la colorazione ed il deposito.

Avendo poi nella materia da analizzare qualche gocciolotta di fenolo, si possono ottenere in questo caso dei resultati, che nulla più lasciano a desiderare. Basta a tal'uopo portare, mercè d'una bacchettina di vetro, una traccia di fenolo sul misto di acido solforico e bicromato, per produrre all'istànte una quantità di materia bruna, che è veramente grande relativamente alla proporzione del fenolo adoprato. Tanto acido fenico, quanto è grosso un granellino di senapa, è più che sufficiente per dar luogo ad una manifestissima reazione. Quando le materie reagenti sono in una certa proporzione, la reazione chimica si esercita con violenza e con sviluppo di grandissima quantità di calore.

Sarebba dunque utile di potere agire sul fenolo in natura. Nel caso frattanto che le materie da analizzare non lascino vedere alcuna gocciolotta di fenolo, per averlo in tale stato, ecco in qual modo si potrà agire.

(1) È necessario che l'acido solforico non venga di troppo diluito dal soluto acquoso, diversamente la reazione potrebbe mancare; e da ciò la precauzione di adoprare il detto soluto in tenuissima proporzione.

Trattandosi di un soluto semplicemente acquoso, basterà la evaporazione condotta a moderato calore per avere iu ultimo delle gocciolette di fenolo.

Dovendo poi operare sopra materie complesse come sarebbero, ad esempio, quelle estratte dallo stomaco degli animali, in questo caso, alla evaporazione opportunamente condotta, si farà succedere un trattamento con etere etilico che, mentre scioglie benissimo il fenolo, lascia intatta la massima parte delle altre materie; filtrando ed evaporando il liquido etereo, il fenol rimane per residuo. Qualora l'etere avesse sciolto pure della clorofilla e delle materie grasse, il che può frequentemente accadere, occorrerebbe riprendere con acqua il residuo lasciato dall'etere, filtrare ed evaporare per ottener così il fenol separato dalle due sostanze, che lo imbrattavano.

Se l'acido fenico trovasi sciolto in acqua, la sensibilità di questo reattivo non va al di là di $^1/_{3000}$, ma quando il fenolo non è associato a molt'acqua, quando insomma l'acqua non possa diluire di soverchio l'acido solforico, il reattivo è allora di una sensibilità veramente estrema.

Assoggettando, per esempio, all'azione del reattivo stesso il solo fumo del tabacco, si capisce subito com'esso contenga in quantità del fenolo. Ecco in qual maniera si può perciò operare. Velata la superficie di una lastra di porcellana con un leggero strato d'acido solforico, si disegna sulla superficie stessa una figura qualsiasi mediante un cristallino di bicromato, e quindi vi si spinge il fumo di un sigaro, o quello di una spagnoletta; così agendo, il fumo produce subito, nei soli punti confricati col bicromato, la colorazione bruna suricordata (1).

Prima di lasciare i reattivi del fenolo, debbo perultimo ricordare un altro proposto non ha molto dal Landolt, e consistente nell'aggiungere al liquido fenico dell'acqua bromata in leggero eccesso. Producèsi così un precipitato bianco-giallastro, fioccoso, costituito da acido fenico tribromato.

La debolissima solubilità di questo precipitato rende la reazione sensibilissima. Il Landolt dice che quando l'acqua contiene $^1/_{43700}$ del suo peso di fenolo puro, il bromo dà ancora un intorbidamento nettissimo; ma tanto io, come l'egregio signor Tommaso Locatelli

(1) Facendo opportunamente pervenire del fumo di sigaro in acqua stillata, e gettando poscia nel liquido acquoso una sufficiente quantita d'acqua bromata, producesi un precipitato fornito di tutti i caratteri del tribromofenolo.

da Bergamo, che volle coadiuvarmi in queste ricerche, abbiamo veduto che la sensibilità può elevarsi fino a $\frac{1}{45500}$.

Or bene: questo sensibilissimo reattivo è poi ugualmente caratteristico? Su tal proposito lo stesso Landolt non omette di osservare, come parecchie sostanze organiche (e fra esse ricorda gli acidi ossibenzoici, gli omologhi dell'acido fenico, l'anilina, la toluidina, la chinina, chinidina, cinconina, la stricnina, la narcotina e la morfina) diano luogo con l'acqua bromata a dei precipitati più o meno somiglianti a quello prodotto dal fenolo (1). Egli aggiunge però che vi ha modo di assicurarsi se il precipitato è dovuto realmente ad acido fenico. A tale scopo lo si raccoglie, introducesi in un tubo da saggi unitamente a poc'acqua, e quindi lo si sottomette all' azione di piccola quantità d' amalgama di sodio, operando a dolce calore, ed avvertendo di agitare continuamente la miscela. Versato di poi il liquido entro piccola capsula, aggiungesi ad esso dell'acido solforico diluto, il quale, secondo Landolt, sviluppa l'odore caratteristico dell'acido fenico, acido che si separerebbe e riunirebbesi sotto forma di gocciolette oleose.

Io ho ripetuta più volte una siffatta esperienza, ma, a dir vero, non ebbi mai risultati molto soddisfacenti, nè tali quali si richiedono per potere sovr'essi fondare un coscenzioso giudizio.

Però, facendo anche astrazione dall' incertezza in che lasciano queste ultime risultanze, il tribromofenolo è non pertanto fornito di tali proprietà, per cui si può facilmente distinguere da qualsiasi altra sostanza.

Le principali di esse proprietà sono le seguenti:

1.° Il fenolo tribromato ha odore speciale, che ricorda un poco quello dell'idruro di salicile, di cui però é meno grato, più penetrante e persistente; tantochè maneggiandolo, e specialmente se umido ne resta lungamente nelle mani l'odore, anche dopo ripetuti lavaggi.

2.° Insolubile negli *acidi*, sciogliesi bene negli alcali, in etere e nell' alcool assoluto. Il modo di comportarsi del soluto alcoolico a contatto dell' acqua merita, dal punto di vista analitico, di essere preso in considerazione. Aggiungendo infatti a questo soluto ancor piccolissima quantità d'acqua tutto il tribromofenolo separasi tosto dal liquido sotto forma di precipitato. In questo caso il precipitato è amorfo e di aspetto come caseoso, ma fuso nell' acqua

(1) Anzi, l'anilina, gli acidi ossibenzoici e gli omologhi del fenolo, trattati opportunamente con acqua di bromo, possono dar luogo allo stesso fenolo bibromato.

bollente, e gradatamente raffreddato, assume la forma di bei prismetti trasparenti e lucidi quasi come l'argento. Una tenue gocciolettta di tribromofenolo, fuso con cura sopra una lastretta di vetro, rapprendesi in cristalli col faffreddamento.

3.° Scaldato a conveniente e ben regolata temperatura su laminetta di platino, si volatizza inalterato e senza lasciar residuo. Ma se il calore è forte allora il prodotto bromato scomponesi e brucia con fiamma fuliginosissima, sviluppando molto bromo e lasciando residuo di materia carbonosa.

4.° Ponendone una porzione in una capsulina di porcellana, e facendolo reagire con bicromato di potassio secco, e acido solforico, si ha la solita produzione della materia di color bruno cioccolata, con sviluppo altresì di vapori di bromo. Adoprando però il bicromato sciolto in acqua, ed eseguendo la esperienza in una provetta di vetro, e sotto la influenza del calore, il liquido si colora in bel verde smeraldo. In questo caso pure notasi il solito sviluppo di bromo.

5.° Fatto reagire a moderato calore con nitro asciutto e acido solforico concentrato, forma delle gocciolette come oleose di un bel color rosso-cupo, brucianti con abbondante residuo carbonoso.

6.° Altra proprietà, da me notata in questo prodotto bromato, è quella che esso ha d'impedire la reazione tra lo zinco e l'acido solforico, e di arrestarla ad un tratto (per quanto energica sia) nel caso che già si fosse sviluppata. È questo un fatto curioso, ch'io non conosceva, e che sembra dovuto al fenolo, attesochè il puro fenolo produce, anche a freddo, i medesimi effetti.

Adoperando il prodotto bromato, il fenomeno avviene con difficoltà a freddo, attesa la insolubilità ed infusibilità del prodotto stesso, ma riscaldando ed agitando un poco il miscuglio, i risultati sono istantanei e sorprendenti.

Portando poi a contatto del metallo, che ha cessato di reagire filo di platino, la reazione ricomincia all'istante, proseguendo però più a lungo nel caso dell'acido fenico, che in quello del prodotto bromato.

La esperienza del resto, che può essere eseguita benissimo negli ordinari tubi da saggi, non offre veruna difficoltà e perciò mi astengo dall'entrare in ulteriori dettagli.

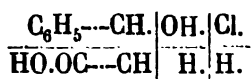
La scienza scoprirà forse in seguito reattivi migliori di quelli, che sono stati descritti, ma intanto anche con quelli, di cui già disponiamo, si può facilmente rintracciare il fenolo, ancorchè le

materie da analizzare non ne contengano che in piccolissima quantità.

Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Pavia, settembre del 1873.

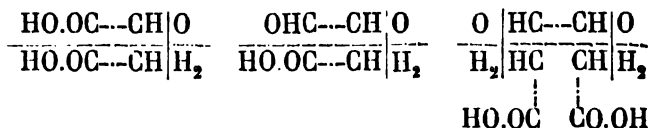
Un prodotto di condensazione dell' aldeide ossalica
di UGO SCHIFF.

In una notizia pubblicata nel 1870 (Nuovo Cim. (2) III p. 261) avevo dimostrato, che la sintesi dell'acido cinnamico, prima raggiunta indirettamente mediante l' azione di aldeide o di cloruro acido, può essere ottenuta direttamente mediante l' acido acetico, se esso agisce sull'aldeide benzoica in presenza di acido cloridrico. L'azione così detta catalitica della piccola quantità di acido cloridrico spiegavo allora ammettendo, che dall' aldeide benzoica $C_6H_5.C{\lt}^{O}_{H}$ si formi in prima reazione una cloridrina poco stabile $C_6H_5.C{\lt}^{OH}_{Cl}{}_{H}$, la quale agisce poi sull'acido acetico a secondo lo schema:

$$\frac{C_6H_5\text{---}CH.}{HO.OC\text{---}CH}\left|\frac{OH.}{H.}\right|\frac{Cl.}{H.}$$

ripristinando cioè l'acido cloridrico ed eliminando dell'acqua.

In un modo simile volevo tentare d'introdurre uno o due residui dell'acido acetico al posto dell'ossigeno dei gruppi aldeidici dell'acido gliossalico $\begin{matrix}CH.O\\ \vdots\\ CO.OH\end{matrix}$ o dell'aldeide ossalica $\begin{matrix}CHO\\ \vdots\\ CHO\end{matrix}$ (gliossal) facendo agire l'acido cloridrico sulla soluzione di questi composti nell'acido acetico concentrato.

In questi casi si avrebbe dovuto aspettarsi ad una delle reazioni seguenti:

$$\frac{HO.OC\text{---}CH}{HO.OC\text{---}CH}\left|\frac{O}{H_2}\right. \qquad \frac{OHC\text{---}CH}{HO.OC\text{---}CH}\left|\frac{O}{H_2}\right. \qquad \frac{O}{H_2}\left|\frac{HC\text{---}CH}{\begin{matrix}HC\\ \vdots\\ HO.OC\end{matrix}\quad\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ CO.OH\end{matrix}}\right|\frac{O}{H_2}$$

La prima di queste reazioni condurrebbe ad un acido bibasico isomerico cogli acidi fumarici od identico con uno di essi. Provava la reazione in primo luogo col gliossal e trovai che essa non si compie nel modo ora indicato, ma conduce invece ad un prodotto di condensazione, che fino ad ora non è stato peranco ottenuto da aldeidi bivalenti, ed il quale già per questa circostanza offre un certo interesse.

Per preparare quel prodotto di condensazione si scioglie in 5 a 6 volnmi di acido acetico concentrato, un volume di gliossal o anche il prodotto greggio e concentrato dell'azione dell'acido nitrico sull'alcool. A traverso di tale soluzione si fa passare durante qualche tempo una corrente di gas cloridrico ed il liquido si abbandona poi a se stesso in vaso chiuso ed a temperatura non troppo alta, p. es. nella vicinanza di una stufa accesa. Già nel corso del giorno sussequente si vede alle pareti del vaso separarsi una sostanza bianca di aspetto cristallino, la quale, aumentando lentamente, riempie a poco a poco tutto il liquido. Il prodotto greggio, esaminato in massa sotto il microscopio, ha l'aspetto di fili gonfiati di fibrina di sangue. Si raccoglie la sostanza mediante la pompa aspirante, e si sposta l' acido acetico coll' acqua; in quest' ultima operazione si osserva una diminuzione notevole di volume. Il prodotto asciutto si presenta in forma di una polvere microcristallina bianchissima. Agglomerata in pezzi essa ha la più grande rassomiglianza colla fecola di patate, scricchia tra le dita, gonfia nell'acido acetico e mostra come la fecola la più grande indifferenza per i solventi e per altri reattivi

Il composto non contiene cloro; lavato coll' acqua e disseccto, esso diede:

39,8 % C e 3,6 % H,

dopo trattamente coll'acido nitrico concentrato:

39,7 % C e 3,6 % H

dopo ebollizione coll'alcool in media di molte analisi:

39,5 % C e 3,7 % H

Un composto ottenuto mediante un' altra preparazione di gliossal condusse parimente a

$$39,5 \% C \text{ e } 3.7 \% H.$$

La composizione corrisponde dunque ad una condensazione di sei molecole di gliossal con addizione di una molecola d'acqua:

$$6C_2H_2O_2+H_2O=C_{12}H_{14}O_8$$

Questa formola richiede:

$$39,4 \% C \text{ e } 3,6 \% H.$$

valori che si confondono quasi con quelli trovati colle analisi.

Il composto può essere chiamato *Idroessagliossal.*

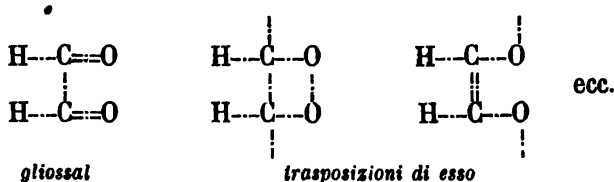
È insolubile nell' acqua, nell' etere, nella benzina, nel petrolio, nel cloroformio, e nell'acetonio e si scioglie assai poco nell' alcool bollente. È un poco più solubile negli acidi acetico, solforico e nitrico concentrati e si precipita inalterato coll'aggiunta di acqua. Nel riscaldamento coll'acido solforico si sviluppa dell'ossido di carbonio senza traccia di acido acetico. Non si forma etere acetico nel riscaldamento coll'alcool e l' acido solforico. Il composto dunque non rinchiude nessun residuo acetico.

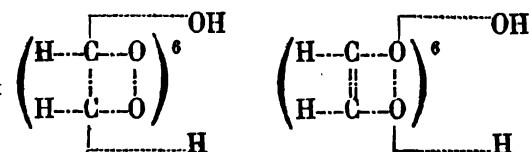
A maggior prova di ciò che l'acido acetico non entra colla sua sostanza a fare parte del nuovo composto , posso citare il fatto, che quest' ultimo si forma anche nella soluzione eterea, benchè assai più lentamente. Nella ebollizione prolungata coll' acqua, si osserva già dopo poco tempo reazione acida ed a poco a poco la polvere si scioglie in forma di acido glicollico, e forse gliossalico, 10 gr. di sostanza dopo sei ore di ebollizione erano ridotti a 7,60 grammi. La decomposizione procede con rapidità di gran lunga maggiore, cogli alcali caustici anche molto allungati ed anche, coll' idrato magnesico. La soluzione in questo caso non contiene nessun acetato alcalino.

L' idroessagliossal, come sostanza molto stabile si presta poco all' azione dei reattivi e molte reazioni nuove non se ne possono aspettare. Ciononondimeno esso desta un certo interesse come rappresentante di una classe di corpi, dei quali, come credo, fino ad oggi non si conosce nessun altro termine. Faccio quì osservare che

molti chimici dalla condensazione dei gruppi aldeidici più semplici — CHO e H — CHO aspettano degli schiarimenti importanti intorno al processo dell'accumulazione del carbonio nell'organismo vegetale. Riguardo la discussione della costituzione relativa dell'idroessagliossal è utile sapere, che il composto non possiede più nessuna funzione aldeidica. Ne viene quale conseguenza legittima che il gruppo (—CHO) che così facilmente si presta alle reazioni, non vi può più essere ammesso. Per ispiegare la stabilità del composto bisogna ammettere che i gruppi aldeidici abbiano subito una trasposizione e che non soltanto gli atomi di carbonio ma anche quelli dell'ossigeno siano collegati fra di loro, come ad esempio:

```
                        |                 |
H---C==O          H---C---O        H---C---O
    |                 |   |            ||
H---C==O          H---C---O        H---C---O      ecc.
                      |                    |
```

gliossal *trasposizioni di esso*

È chiaro che molti di questi gruppi possano connettersi fra di loro mediante le sue affinità ammesse libere e nel tempo stesso si mette a chiara evidenza la funzione della molecola d'acqua, la quale serve appunto per soddisfare alle due affinità rimanendo sempre libere, qualunque sia il numero dei termini concatenati. In tale modo si potrebbe ad esempio dare le formule:

```
     ┌-----------OH          ┌-----------OH
 /H---C---O\ 6          /H---C---O\ 6
(     |   |  )         (     ||   |  )
 \H---C---O/            \H---C---O/
     └-----------H           └-----------H
```

Si noti però che dodici gruppi CHO si possono collegare fra di loro ancora in tanti altri modi meno semplici di quelli due qui indicati.

La prima di queste formole rinchiude un solo ossidrile, mentrechè la seconda ne contiene due. L'introduzione di qualche altro radicale al posto dell'idrogeno ossidrilico offre dunque un mezzo per decidere tra queste formole.

Facendosi bollire l'idroessagliossal con un eccesso di anidride acetica, allora se ne scioglie una piccola quantità.

Una parte si deposita dalla soluzione col raffreddamento ed un'altra parte può essere precipitata coll'acqua, dopo eliminata la maggior parte del solvente colla distillazione. Si ottiene in questo modo una polvere bianca, che differisce appena dalla sostanza originale, ma dopo lavata coll'acqua, coll'alcool e coll'etere e dopo essere disseccata nel vuoto, essa sviluppa dell'etere acetico nel riscaldamento coll'alcool e l'acido solforico.

Già nel riscaldare coll' acido solforico solo, tramanda vapori di acido acetico e nell' ebollizione cogli alcali allungati si forma un acetato alcalino. Non c'è dubbio dunque, che si tratta di un derivato acetico e l'analisi insegna che il nuovo composto rinchiude un solo acetile. Trovai con tre preparazioni differenti:

Carbonio	41,50	41,10	41,17
Idrogeno	4,05	3,96	3,92

La formula $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)O_{13}$ richiede:

$$41\,20\,\%_0\,C \text{ e } 3{,}90\,\%_0\,H.$$

Ho oltre a ciò provato collo sperimento che una ebollizione prolungata coll' anidride acetica non conduce a nessun derivato più ricco di carbonio.

Un dosamento diretto ed alquanto esatto dell'acetile col metodo ordinario non era possibile, vista la circostanza già più in alto citata, che il composto originale decomposto cogli alcali bollenti dà luogo alla formazione di acidi. In due sperimenti nei quali quantità pesate di sostanza si fecero bollire durante 2 ½ e 3 ½ ore coll' acqua ed idrato magnesico, si sciogievano delle quantità di magnesia, equivalenti al 12,6 ed al 14,2 %₀ di acetile. In un terzo sperimento, ove l' ebollizione fu continuata per 24 ore, la quantità di magnesia sciolta corrispose al 17 %₀ di acetile. Questi valori, è vero, non comprovano che il composto sia un derivato monoacetico, ma almeno parlano molto in favore di un tale. Il derivato monoacetico richiede 10,5 %₀ di acetile, ed un diacetico ne esigerebbe 19 %₀. Faccio notare che nei tanti dosamenti di acetile ch'io eseguiva in modo simile, osservai appena un caso, ove dopo tre ore di ebollizione coll'idrato magnesico, la decomposizione non fosse stata compiuta.

La composizione del derivato acetico trova del resto piena con-

ferma in quella di un derivato benzoico corrispondente. Una quantità di idroessagliossal fu messa a digerire col cloruro di benzoile mentre che si scaldava lentamente fino all'ebollizione. Dopo il raffreddamento si lavò coll' etere assoluto e si espose una seconda volta all'azione del cloruro di benzoile.

Il composto lavato coll'alcool e coll'etere e disseccato nel vuoto aveva l'aspetto del composto acetico e sviluppava dell' etere benzoico nel trattamento coll'alcool, e l'acido solforico. L'analisi fatta dopo il primo trattamento diede:

47,1 % C e 3,9 % H

e dopo la seconda ebollizione col cloruro di benzoile

47,4 % C e 3,9 % H

mentre la formola $C_{12}H_{13}(C_7H_5O)O_{13}$ richiede

48,5 % C o 3,8 % H.

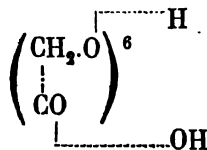
Il composto rinchiude una piccola quantità di cenere, la quale spiega la differenza in meno trovata per il carbonio. Tanto il derivato acetico quanto quello benzoico si sciolgono nell' alcool bollente un poco di più che la sostanza originale.

Da ciò che precede emerge che l' idroessagliossal rinchiude un ossidrile e colla formula $C_{12}H_{13}(OH)O_{12}$ essa si presenta come avente la funzione di un alcool monoacido. L'addizione d'idrogeno potrebbe condurre a qualche resultato interessante. Non vi sono riuscito nè coll'amalgama di sodio, nè collo zinco e l' acido solforico. Coll'acido jodidrico concentrato e caldo c'è reazione, ma essa pare essere complessa e fino ad ora non ho potuto separare i differenti suoi prodotti.

L'essaglicollide (anidride essaglicollica)

$$6C_2H_4O_3 - 5H_2O = C_{12}H_{14}O_{13}.$$

Sarebbe isomerica coll'idroessagliossal. A questa anidride spetterebbe la formola

$$\left(\begin{array}{c} CH_2.O \\ | \\ CO \end{array}\right)^6 \begin{array}{l} \cdots H \\ \\ \cdots OH \end{array}$$

Ma fino ad ora nessun composto di questa formola è stato preparato. Esso sarebbe un analogo degli acidi polilattici e polisalicilici.

Il metodo di Debus per preparare i prodotti dell' ossidazione dell'alcool, nella modificazione proposta da Delffs (Rapporto annuale 1858 p. 396) mi diede buoni risultati. Soltanto posso aggiungere che non è nemmeno necessario di servirsi di acido nitrico fumante. Anche l' acido concentrato del commercio conduce a resultati soddisfacenti. Per un cilindro di un litro si adopera 550 cent. cubi di alcool ordinario. Senza intercalare uno strato di acqua , si fa arrivare sotto l' alcool 450 cent. cubi di acido. Il cilindro si chiude con tappo forato munito di un tubo di sicurezza. Un poco di acqua trovantesi in quest' ultimo effettua la chiusura e le bolle di gas attraversanti quest'acqua permettono di giudicare sempre dell'andamento regolare dell'operazione. Una dozzina di cilindri in questo modo montati si trovano in una tinozza riempita di acqua della temperatura di 17 a 20°.

Dopo 4 o 5 settimane si procede alla lavorazione del prodotto.

Azione delle amidi sui fenoli

del Dr. ICILIO GUARESCHI

(continuazione)

In una notizia pubblicata alcuni mesi addietro (1) ho dimostrato come agiscono la benzamide e l'acetamide sul fenolo, riserbandomi di estendere queste ricerche ad altri fenoli o loro derivati e di esaminare una sostanza che si forma nella reazione della benzamide sull'etere metilsalicilico.

(1) *Gazz. chim. ital.* t. III, p. 398.

Le esperienze che ora passo a descrivere brevemente furono eseguite col *paracresolo* e cogli *eteri etilsalicilico* e *metilsalicilico*. Anche con questi composti e la benzamide ha luogo una reazione simile a quella del fenolo sulla benzamide.

PARACRESOLO E BENZAMIDE

Il paracresolo inpiegato bolliva a 197-200° e si preparò fondendo con potassa il toluensolfato potassico.

Scaldai all'ebollizione per 8 a 10 ore pesi molecolari di questi due composti; si sviluppò molt'ammoniaca ed il prodotto per trattamento con acqua e potassa diluita e fredda mi fornì un poco d'acido benzoico e di benzamide e paracresolo inalterati. Il liquido restante, che conteneva un poco di benzonitrile, si rapprese in una massa cristallina di *benzoilparacresolo* $C_6H_4 < {OCOC_6H_5 \atop CH_3}$, il quale da una miscela d'alcool ed etere si depose in magnifici cristalli bianchi, tabulari, fusibili a 70°.

Questo composto è stato ottenuto nel 1869 da Engelhardt e Latschinoff per l' azione del cloruro di benzoile sul paracresolo (Zeits. f. chem. t. V. p. 618).

SALICILATO DI METILE E BENZAMIDE

Analogamente alle reazioni precedenti, si dovrebbe ottenere in questo caso il *benzoilsalicilato di metile* di Gerhardt $C_6H_4 < {OC_7H_5O \atop CO.OCH_3}$ ed *ammoniaca*. Ma invece la reazione è alquanto complicata.

Quando si scaldano all'ebollizione pesi molecolari di questi due composti si sviluppa ammoniaca e carbonato d'ammonio. Dopo 24 a 28 ore d'ebollizione trattai il liquido con acqua calda che sciolse pochissima benzamide, e quindi con potassa diluita che separò una piccola quantità d'acido salicilico e di salicilato metilico inalterato; indi lavai con acqua. Ottenni così un liquido bruno che scaldai con alcool ordinario il quale sciolse del *benzonitrile* e del *benzoato di fenile*, e lasciò indisciolta una materia giallastra cristallina azotata che lavai ripetutamente con alcool.

In questo modo da 38 gr. di salicitato di metile e 30 gr. di benzamide si ottengono 4 gr. di questa nuova sostanza, 4 gr. di benzonitrile e 15 gr. circa di benzoato di fenile.

La nuova sostanza fu purificata lavandola con alcoole e cristallizzandola varie volte dal cloroformio a caldo.

La detta sostanza ottenuta in varie preparazioni e da successive cristallizzazioni fu analizzata e diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,200 di sostanza fornirono 0,577 d'anidride carbonica e 0,092 d'acqua.

II. gr. 0,264 di sostanza diedero 0,758 d' anidride carbonica e 0,115 d'acqua.

III. 0,322 di sostanza diedero 0,920 d' anidride carbonica e 0,140 d'acqua.

IV. 0,464 di sostanza fornirono 0,0588 d'azoto
V. 0,427 » » 0,0546 »
VI. 0,328 » » 0,0427 »

Per le determinazioni dell'azoto ho seguito il metodo a *calce sodata* di Will e Varrentrapp, dosando però l'ammoniaca con liquidi titolati.

Deducendone quindi la composizione centesimale si ottiene:

	I	II	III	IV	V	VI	media
C	78,68	78,29	77,95	=	=	=	78,30
H	5,11	4,83	4,85	=	=	=	4,93
N	=	=	=	12,67	12,78	13,02	12,82
O	=	=	=	—	—	—	—

Da questi valori si può ricavare la formola bruta $C_{28}H_{22}N_4O$, la quale c'indica solamente il rapporto atomistico. Essa richiede:

C = 78,14
H = 5,11
N = 13,02
O = —

Questa sostanza è molto leggera, d'un giallo pallido, quasi insolubile nell'acqua fredda. Si scioglie pochissimo nell' acqua bollente e la sua soluzione è neutra alle carte reattive e non si colora col percloruro di ferro. É pochissimo solubile nell'etere e nell'alcoole anche bollenti, si scioglie invece nel cloroformio specialmente a caldo. Cristallizza assai facilmente e dal cloroformio si depone in aghi piccolissimi che hanno abito monoclino. È insolubile nella soluzione acquosa di potassa anche all'ebollizione, ma

si scioglie a caldo nella soluzione alcoolica di potassa. L'acido cloridrico non la discioglie ; è solubile a freddo nell' acido solforico colorandosi in rosso e l'acqua la precipita inalterata ; però se si scalda la soluzione, il calor rosso passa al giallo e coll'acqua non si ha più precipitato.

Fonde a 254-256° (corretto) e per raffreddamento si consolida in una massa cristallina.

Per l'azione della potassa in fusione sviluppa ammoniaca e fornisce gli acidi benzoico e salicilico.

Questa sostanza possiede molte delle proprietà di quei composti che Laurent (1835-1836) e Gerhardt (1850) ottennero per l'azione dell'ammoniaca e dell'acido cianidrico sull'aldeide salicilica o benzoica (*idruro di cianazobenzoile*, *benzimide* ecc.), ma però possiede una composizione ben differente.

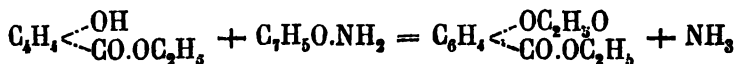
Sarebbe superfluo arrischiare qualche ipotesi intorno alla costituzione di questa sostanza giacchè i risultati sperimentali ottenuti non mi forniscono i dati necessarii.

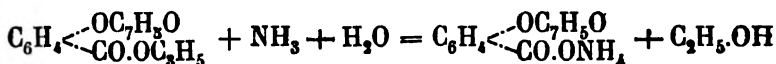
BENZAMIDE E SALICILATO D'ETILE

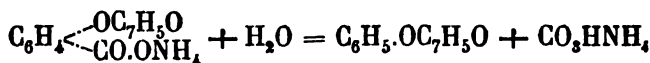
Nello stesso modo descritto più sopra, operai con questi due composti. Si sviluppò dell'*ammoniaca,* del *carbonato d'ammonio* e dell'*alcool etilico* ed il liquido mi fornì della benzamide e salicilato d'etile inalterati, del benzonitrile, del benzoato di fenile ed una sostanza cristallina giallastra, *identica* a quella descritta più sopra.

La formazione di questa sostanza tanto dal salicilato di metile quanto dal salicilato d' etile , dimostra almeno ch'essa si genera indipendentemente dalla natura del radicale alcoolico cioè dell'etile e del metile; però non ho trovato questa sostanza fra i prodotti dell'azione dell' acido salicilico sulla benzamide ; scaldando, pesi molecolari di questi due composti all'ebollizione per 4 ore.

Nella reazione tra la benzamide ed il salicilato di metile o d'etile il prodotto principale abbiamo visto che consiste in *benzoato di fenile*; tenendo calcolo dell'ammoniaca, alcoole e carbonato d' ammonio che si sviluppano , si può ammettere , con grande probabilità, ch'essa reazione si effettui come nel caso del fenolo e del paracresolo cioè che si formi prima il *benzolsalicilato d'etile o di metile*:

$$C_4H_4<\begin{matrix}OH\\CO.OC_2H_5\end{matrix} + C_7H_5O.NH_2 = C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5O\\CO.OC_2H_5\end{matrix} + NH_3$$

il quale per l'azione susseguente dell'ammoniaca si trasformerebbe in *benzoilsalicilato d'ammonio e alcoole:*

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OC_7H_5O \\ CO.OC_2H_5 \end{array} \right. + NH_3 + H_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OC_7H_5O \\ CO.ONH_4 \end{array} \right. + C_2H_5.OH$$

e questo finalmente si scomporrebbe, per l'azione dell'acqua e del calore, in carbonato d'ammonio e benzoato di fenile:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OC_7H_5O \\ CO.ONH_4 \end{array} \right. + H_2O = C_6H_5.OC_7H_5O + CO_3HNH_4$$

Si sa difatti dalle esperienze di Gerhardt che l'acido benzoilsalicilico si decompone per distillazione in anidride carbonica e benzoato di fenile.

Finalmente aggiungerò che l'ammoniaca ed il carbonato d'ammonio sviluppatisi in queste reazioni non contenevano nè *metilamina* nè *etilamina* come risultò dalle analisi di varii cloroplatinati.

Firenze.—Dal Laboratorio chimico del R. Museo di Fisica e Storia Naturale

---

Intorno all'azione dello zolfo sul carbonato calcico

del prof. A. COSSA

Lettera al Comm. prof. Stanislao Cannizzaro

L'egregio professore Pollacci in una delle riunioni della classe di chimica del congresso degli scienziati italiani tenutosi ultimamente in Roma annunciò d'aver osservato una reazione finora non avvertita tra il carbonato calcico e lo zolfo. A detta dell' egregio prof. Pollacci se si mescolano insieme carbonato calcico e fiore di zolfo puri, e se si lascia a se questa mescolanza inumidita con acqua alla temperatura ordinaria e in contatto dell' aria, in capo a cinque ore si formano quantità relativamente considerevoli di solfato calcico.

Siccome questa reazione presenta una grande importanza anche per le applicazioni che se ne possono trarre, così io ho voluto ripetere le esperienze accennate dal prof. Pollacci, e dei risulti ottenuti, do ora notizia con questa mia lettera.

Innanzi tutto ho cercato di premunirmi di ogni cautela per evitare anche le più piccole cause d' errore. Per mettermi nelle stesse condizioni in cui esperimentò il Pollacci adoperai lo zolfo in fiore, quantunque prevedessi che sarebbe stato cosa molto lunga il lavarlo completamente; ad ogni modo non desistei dalle lavature se non dopo essermi assicurato che le ultime acque di lavatura, anche concentrate con l'evaporazione, non davano più indizio di acido solforico.

Tre campioni di carbonato calcico bianco e saccaroide di tre provenienze diverse analizzati accuratamente mostrarono di contenere tracce piccolissime di solfato calcico; anche la *creta levigata* di Parigi e perfino il carbonato calcico precipitato acquistato dal Dr. Teodoro Schuchardt di Görlitz, il quale per solito fornisce ottimi preparati, contenevano tracce di solfati. Perciò preparai io stesso il carbonato calcico che doveva servire alle mie esperienze, con cloruro calcico e carbonato d'ammoniaca affatto privi di solfati. Ripetute prove eseguite su carta da filtro acquistata a Parigi e delle quali si fa uso nella scuola pratica per gli esecizii di analisi qualitativa, dimostrarono che essa contiene piccole quantità di gesso. Per questo motivo nelle mie esperienze ho usato buona carta svedese, lavata accuratamente, in modo che avendone lasciato per molto tempo una grande quantità in un piccolo volume di acqua, in questa non potei osservare le più piccole traccie di solfati.

Assicuratomi così della purezza dei materiali che doveva adoperare, preparai delle mescolanze ben intime di fiori di zolfo, di carbonato calcico e di acqua, e dopo cinque, dodici e pefino dopo tre intiere giornate di contatto alla temperatura ordinaria, provando se nell'acqua si trovasse in soluzione del solfato calcico ebbi un risultato negativo. Ripetei queste esperienze alla temperatura dell'ebollizione dell'acqua mantenuta costante per cinque, otto, dieci ore, ed anche questa volta non potei constatare la formazione di solfalo calcico.

A questo riguardo devo fare avvertire un fatto, il quale non ben considerato, potrebbe condurre ad una conclusione erronea; nelle esperienze succitate non ebbi mai precipitato ne il più lieve intorbidamento cimentando col reattivo baritico l' acqua che era stata in contatto col carbonato calcico e collo zolfo; invece notai un lieve intorbidamento che si manifestava dopo alcun tempo, quando trattava la stessa acqua coll'ossalato ammonico. Ma que-

sta reazione, che accenna alla presenza della calce e non già a quella di acido solforico o di un solfato e che venne pure da me osservata nell'acqua filtrata attraverso il *solo* carbonato di calcio precipitato, trova una facile spiegazione sapendosi come il carbonato di calcio, tanto più facilmente quando è allo stato di grande divisione, si discioglie in piccola quantità nell'acqua che rimane esposta per qualche tempo in contatto dell'aria. Venne già da alcuni anni osservato da un chimico tedesco che una soluzione di carbonato di calcio nell'acqua contenente anidride carbonica in soluzione filtrata anche dopo avere bollito per parecchie ore, non si intorbida più per una nuova ebollizione, ma però trattata coll'ossalato ammonico mostra di contenere ancora piccole quantità di sale di calcio che trattiene tenacemente. Questo fatto conferma quanto accennai rispetto alla facilità colla quale piccole quantità di carbonato di calcio possono disciogliersi nell'acqua, e rimanervi disciolte anche alla temperatura dell'ebollizione.

Questa breve comunicazione dei risultati negativi delle esperienze da me eseguite non è per nulla inspirata da spirito di contradizione. Il fatto annunciato dall' egregio Professore Pollacci è così importante da richiamare l' attenzione dei chimici e specialmente di quelli che si occupano di chimica agraria.

Torino 16 *dicembre* 1873.—Laboratorio di Chimica Agraria del R. Museo Industriale italiano.

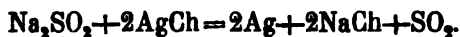
Riduzione del cloruro di argento per mezzo dell'idrosolfito sodico;

di G. SCURATI MANZONI.

Quando si fa cadere una soluzione di idrosolfito sodico sopra del cloruro di argento precipitato di recente, a freddo non avviene nulla, ma se si scalda il tutto leggermente a farlo bollire, in tal caso si osserva uno sviluppo di acido solforoso riconoscibile per il suo odore nell' istesso tempo che il cloruro da bianco si fa bigio oscuro, colore proprio dell'argento metallico molto suddiviso.

Una tate riduzione del cloruro di argento ha luogo anche quando esso è disciolto nell' ammoniaca o nel cianuro potassico, anzi a questo riguando si osserva che se i due reattivi ne tengono disciolto molto del cloruro di argento, e se la soluzione dell'idrosol-

fito è molto concentrata, l' argento precipita in uno stato di aggregazione tale da formare quasi come una spugna di argento. La riduzione compiendosi in seno di liquidi alcalini non dà però luogo a sviluppo di acido solforoso, quindi parrebbe che essa si possa spiegare col mezzo della seguente equazione:

$$Na_2SO_2+2AgCh=2Ag+2NaCh+SO_2.$$

L'idrosolfito dev'essere preparato con del solfito acido sodico perfettamente saturo di acido solforoso ed ancora dev' essere preparato pi fresco, altrimenti la riduzione non ha luogo essendo che l'idrosolfito sodico è un sale che si altera con facilità.

Sulla dilatazione del solfo fuso;

di G. PISATI

Despretz fin dal 1838 volle cercare se il solfo, corpo che sotto l'influenza del calore si comporta in modo anomalo, non offrisse nella sua dilatazione dei punti analoghi a quelli che i geometri chiamano punti singolari. Perciò costruì degli apparecchi come quelli che servono alla misura della dilatazione apparente dei liquidi, e trovò che il coefficiente di dilatazione del solfo fuso decresce col crescere della temperatura. Ecco i risultati delle sue sperienze:

da 110° a 130°	coefficiente	= 0,000622
110° a 150°	»	= 0,000581
110° a 200°	»	= 0,000454
110° a 250°	»	= 0,000428

sicchè, così egli dice, questa dilatazione di specie nuova sarebbe rappresentata da una curva di cui la concavità sarebbe rivolta verso l'asse delle temperature (V. Comptes rendus, t. VII, p. 589).

In seguito H. Kopp, dopo aver determinato l'aumento di volume che presenta il solfo passando dallo stato solido allo stato liquido, trovò che la dilatazione del solfo liquido è uniforme. Kopp fece le sue sperienze con solfo di Sicilia, ed adoperò un recipiente cilindrico terminato da un cannello capillare: il recipiente conteneva una certa quantità di solfo e dell' acido solfo-

rico che riempiva anche una parte del cannello. Egli trovò che il coefficiente medio di dilatazione tra 126° e 152° è 0,000458. (V. Die Fortschritte der Physik im Jahre 1855, p. 31).

Pertanto tra i risultati di questi due sperimentatori v' ha notevole discordanza specialmente in ciò che secondo Despretz il coefficiente di dilatazione del solfo fuso diminuisce coll' elevarsi della temperatura, mentre secondo Kopp esso rimane sensibilmente costante.

Le sperienze ch'io ebbi occasione d'istituire e che formano l'oggetto di questa nota, mettono in evidenza quanto segue:

« Il coefficiente di dilatazione del solfo fuso rimane sensibil-
« mente costante da 95° a 150°; indi diminuisce molto rapida-
« mente e presenta un *minimum* verso 160°; di poi cresce a poco a
« poco, ed a 300° non ha ancora raggiunto il valore che presen-
« tava a 150° »

Siccome i risultati da me ottenuti differiscono notevolmente da quelli di Despretz ed un po' da quelli di Kopp, e dimostrano in modo netto un fatto da altri non ancora osservato, quantunque cercato da Despretz, che cioè la dilatazione del solfo fuso presenta un punto singolare, così credo necessario esporre un po' minutamente il modo seguito nelle mie ricerche.

Ho adoperato solfo di Sicilia in bei cristalli ottaedrici, de' quali ho determinato innanzi tutto il peso specifico ed il punto di fusione e poscia la dilatazione allo stato liquido.

Peso specifico. Ho determinato il peso specifico di tre cristalli col metodo della bilancia idrostatica ed ebbi questi risultati:

	Peso reale del solfo	Peso reale dell'acqua spostata	Temperatura corretta	Peso specifico
I cristallo	gr. 21,8720	10,5524	28°,08	2,06508
II »	» 23,9807	11,5705	26°,88	2,06560
III »	» 17,4386	8,4158	27°,63	2,06474

Se dal peso specifico a t° vuolsi passare a quello a 0° mediante la relazione:

$$p_0 = p_t \,(1 + \gamma t)$$

ritenendo con Kopp (V. Fortsch. etc. 1852, p. 33)

$$\gamma = 0{,}000183$$

si ottiene:

	Peso specifico del solfo a 0°
pel I cristallo	2,07567
II »	2,07576
III »	2,07518
media	2,07554

Deville (1) aveva trovato . . . . . 2,0705 a 0°?
e Kopp (2) . . . . 2,069 a 0°?

Nelle mie sperienze l'acqua distillata era stata tenuta a lungo in ebollizione; indi, ridotta presto alla temperatura dell'ambiente senza travasarla nè agitarla, vi si introdusse il solfo già pesato nell'aria, e si pose il tutto sotto la campana della macchina pneumatica che si fece funzionare per una buona mezz' ora, finchè cessò completamente lo sviluppo delle bollicine gassose anche alla superficie del solfo. I pesi apparenti del solfo e dell' acqua spostata furono determinati colla doppia pesata usando una buona bilancia costruita da Deleuil e che permette di apprezzare comodamente $1/_2$ milligrammo, ed una pesiera di Kusche precedentemente verificata. La temperatura dell'acqua fu misurata con un termometro che dà i cinquantesimi di grado.

Dai pesi apparenti sono passato ai pesi reali facendo uso della relazione

$$P = P' + A - S$$

nella quale P e P' sono rispettivamente i pesi reale ed apparente, A il peso dell'aria spostata dal corpo che si vuol pesare, ed S il peso dell'aria spostata dai pesi graduati.

Per passare dal peso reale dell'acqua spostata al volume della medesima, e perciò del solfo immersovi, ho adoperato la IV colonna della tavola del prof. Rossetti (V. Atti dell'Istituto Veneto, III, t. 13, p. 1083; e Annales de Chimie et Physique III, t. 17, p. 375).

Volli determinare il peso specifico degli stessi cristalli anche

(1) Comptes rendus, t. XXV, p. 857.
(2) Fortschr. im Jahre 1855, p. 30.

col metodo della boccetta, nel modo che segue: ho introdotto il solfo fatto in pezzi non troppo piccoli, in una canna di vetro chiusa ad un'estremità ed ho tirato alla lampada l'altra estremità a cannello sottile che convenientemente incurvai. Dopo avervi parecchie volte alternativamente rarefatta l'aria colla macchina pneumatica e lasciatavene entrare dell'altra secca, applicai all' apparecchio una chiusura formata d'un tubo di vetro chiuso ad un'estremità e che si adattava al cannello dell' apparecchio mediante un pezzo di tubo di gomma nera; indi pesai. Indicando con P_1 il peso apparente totale dell'apparecchio, del solfo e della chiusura ebbi:

per l'apparecchio del I cristallo $P_1 = 64,4815$
» II » » $= 55,5554$

l'apparecchio del III cristallo si ruppe verso la fine della determinazione.

Intanto avevo messo a bollire in un crogiuolo di platino, dell' acqua distillata: dopo lunga ebollizione la lasciai raffreddare, indi la introdussi nel recipiente fino a coprire tutto il solfo contenutovi (circa $^2/_3$ della totale capacità), senza mai scaldare al disopra di 30° : ciò fatto portai l' apparecchio alla macchina pneumatica, che feci funzionare fino a che non si sviluppassero più bolle gassose dai pezzi di solfo. Dipoi introdussi ancora un po' d' acqua più calda della precedente, ripetei l' operazione colla macchina pneumatica curando che non avvenisse mai nessuno spruzzo, che avrebbe inevitabilmente trascinato seco fuori dell'apparecchio un po' di polvere di solfo: infine terminai di riempire d'acqua il recipiente, scaldando la parte superiore dove ancora trovavasi aria, e lasciando poscia raffreddare mentre l'orifizio del cannello pescava nell'acqua del crogiuolo. Quando l' apparecchio fu riempito d' acqua applicai al suo cannello un piccolo serbatoio con acqua priva d'aria ed in tutto simile alla chiusura sovra descritta, e circondai il tutto di neve: dopo tre quarti d'ora tolsi la neve attorno il piccolo serbatoio, staccai questo dall'apparecchio, asciugai l'esterno del cannello, vi applicai la chiusura, e tolto il resto della neve, introdussi l'apparechio in un bagno d'aqua alla temperatura ordinaria; in seguito pesai. Indicando con P_2 il peso apparente dell'apparecchio contenente acqua e solfo ottenni:

per l'apparecchio del I cristallo $P_2 = gr\cdot 86,1122$
» II » » $=$ » $63,7854$

Ciò fatto, vuotai il recipiente dell' acqua che conteneva e fattovi fondere il solfo, lo vuotai anche di questo : le ultime parti del solfo furono eliminate usando acido nitrico concentrato e caldo. Di poi lavato ben bene l'apparecchio e riempitolo d'acqua priva d'aria lo ridussi ancora a 0° e determinai colle solite precauzioni il peso apparente totale P_3. Ho ottenuto:

per l'apparecchio del I cristallo $P_3 = 75,7942$
» II » » $= 57,0189$

Infine vuotato il recipiente, riempitolo d' aria secca a 24° e sotto la pressione di mm.755,8 a 0°, pesai un'ultima volta ed ebbi:

per l' apparechio del I cristallo $P_4 = 44,5703$
» II » » $= 39,6854$

Evidentemente si ha:

	pel I cristallo	pel II cristallo
peso apparente del solfo	$P_1 - P_4 = 19,9112$	15,8700
peso app. dell'acqua nella 3ª operazione	$P_3 - P_4 = 31,2239$	17,3335
peso app. dell'acqua nella 2ª operazione	$P_2 - P_4 = 21,6307$	9,6935
peso app. dell'acqua spostata dal solfo	$P_3 - P_4 - (P_2 - P_4) = 9,5932$	7,6400

Con questi dati ho calcolato il peso specifico del solfo a 0° ed ho trovato:

pel I cristallo, peso specifico a 0° $= 2,07397$
II » » $= 2,07571$

Tenendo conto di queste sole determinazioni fatte direttamente a 0°, si può dire che il peso specifico del solfo a 0° riferito a quello dell'acqua a 4°, è 2,0748; il qual valore è soddisfacentemente d'accordo colla media delle prime determinazioni.

Temperatura di fusione. Parecchi osservatori hanno già determinato il punto di fusione del solfo ottaedrico ed hanno trovato risul-

tati poco concordanti. Eccone alcuni:

Temperatura di fusione del solfo	Osservatori
108°	Dumas (1)
109-110°	Deville (2)
114°,5	Brodie (3)

Dal canto mio ho trovato che il punto di fusione è a 113-113°,5 (temperatura corretta).

Tenendo conto delle sperienze colle quali Brodie ha spiegato le variazioni che si presentano nella temperatura di fusione del solfo, nelle mie determinazioni procurai di evitare il meglio possibile che il solfo ottaedrico si trasformasse in prismatico. Ecco come ho operato. Mi preparai un certo numero de' soliti tubicini a pareti molto sottili e v'introdussi in piccolissima quantità il solfo secco e polverizzato; indi incominciai ad immergerne uno in un bagno di paraffina già scaldato a 112° e tenuto in continua e forte agitazione: a 112° non ebbi mai traccia di fusione. In seguito portavo il bagno a 113° e v' immergevo un altro tubicino: qualche volta dopo cinque o sei secondi la fusione era già avvenuta, qualche altra invece anche dopo parecchi minuti primi il solfo si manteneva ancora solido. In quest' ultimo caso si elevava la temperatura del bagno a 113°,5 e si ripeteva l'esperienza con altri tubicini non ancora adoperati: a 113°,5 dopo pochi secondi d'immersione il solfo si è sempre fuso. Ripetei l' esperienza usando solfo precedentemente fuso e poi risolidificato, ed ottenni gli stessi risultati. All'incontro avendo anche sperimentato come si fa d'ordinario, ponendo cioè il tubicino colla sostanza nel bagno fin da principio quando s'incomincia a scaldare, trovai che la fusione avveniva nelle diverse sperienze a temperature differenti e comprese fra 113° e 121°.

Dopo aver fuso il solfo nei tubicini, qualche volta lasciai raffreddare lentamente agitando sempre il bagno: la solidificazione per lo più avvenne solamente alla temperatura ordinaria, ed in un tubicino abbastanza largo ebbe luogo a 41°.

Ho determinato il punto di fusione anche in quest'altro modo:

(1) Annales de Chemie et Physique, II, t. 36, p. 83.
(2) id. id. id. III, t. 47, p. 112.
(3) Die Fortschritte der Physik im Jahre 1854; p. 130.

ridotto in minuti pezzi un cristallo naturale, lo posi entro un ordinario tubo d'assaggio a vetro molto sottile che immersi nel bagno di paraffina. Regolai lo scaldamento in modo che due termometri precedentemente comparati e posti l'uno nella paraffina e l' altro nel solfo, si mantenessero sufficientemente d'accordo. Portata a 113° la temperatura del bagno e del solfo , ve la mantenni per ben un'ora senza poter osservare traccia di fusione; a 113°,5 si manifestarono traccie di fusione, ma solamente a 115-116° tutto il solfo si è fuso. Allora lasciai raffreddare lentamente: a 108° il solfo era ancora liquido, lo agitai col termometro che vi stava immerso e tosto si formarono minutissimi cristalli e la temperatura prestamente salì fino a 113°. Ripetei due volte l' esperienza e press' a poco collo stesso risultato: una volta la temperatura risalì a 112° ed un' altra a 112°,5. Un' ultima volta dopo aver fuso completamente, lasciai raffreddare: a 93°,5 il solfo era ancora liquido; a 93° incominciarono a formarsi de' prismi sul fondo del tubo e ben presto s'ingrossarono conservandosi trasparenti: il termometro non segnò nessun aumento di temperatura, ma si ebbe una sosta nel raffreddamento.

Ho osservato anch'io che alcune goccioline aderenti alle pareti si mantengono fluide fino alla temperatura ordinaria anche scuotendo e facendo fortemente vibrare il tubo, e che toccate col dito o con un filo si solidificano prontamente. Questo fenomeno era già stato osservato da Faraday fin dal 1826 (V. Ann. Chim. Phys. II, t. 33, p. 111).

DILATAZIONE DEL SOLFO FUSO

Per misurare la dilatazione del solfo fuso , mi sono servito di di due apparecchi, e sono:

I. Una boccetta cilindrica capace di circa 9cc., munita d' un cannello capillare lungo 14 centimetri, diviso in 200 parti d'eguale capacità: il cannello termina superiormente in un imbuto cilindrico che si può chiudere con tappo a smeriglio.

II. Un termometro a versamento formato d'un recipiente cilindrico lungo 12 centimetri , avente la capacità di circa 30cc. e terminato da un cannello capillare curvato ad angolo acuto.

Ho pesato ponendo per tara un recipiente press' a poco eguale a quello che si doveva pesare: ho trasformato i pesi apparenti in pesi reali mediante la relazione:

$$P=P'+A-S$$

ed ho usato le precauzioni già indicate nella nota sul peso specifico del cimene ecc. testè pubblicata con Paternò (V. Gazz. Chim. Ital. t. III, p. 551).

Per misurare la temperatura ho fatto uso d'un termometro ordinario, che dirò termometro indicatore, col quale si possono apprezzare comodamente i quinti di grado; e d'un termometro a versamento riempito di mercurio puro.

Il bagno in cui si ponevano i termometri e l' apparecchio col solfo consiste in un recipiente d'ottone alto 25 centim. e largo 12,5 quasi tutto pieno d'olio. Il termometro indicatore vi stava immerso per un buon tratto della sua scala; e solamente quando la temperatura eccedeva 200° una porzione della colonna termometrica stava fuor dell'olio: però non feci mai la correzione dovuta alla colonna sporgente perché le temperature furono sempre dedotte dal confronto fatto col termometro a peso. Questo alla sua volta stava immerso tutto nel bagno ad eccezione d'un tratto lungo 15 millim. del suo cannello, che usciva da un tubo praticato nella parte superiore della parete laterale del recipiente d'ottone (Tav. I fig. 1). L' olio del bagno era agitato fortemente e senza interruzione da un agitatore animato da un piccolo motore elettromagnetico: mediante lampade a gas ora a tre ed ora a cinque fiamme e munite di chiavetta si poteva regolare lo scaldamento e tener costante la temperatura quanto si voleva: le variazioni non superarono mai mezzo grado ed ebbero sempre breve durata. Parecchie volte dopo aver tenuta la temperatura costante per un quarto d'ora, provai ad immergere a diverse profondità il termometro indicatore ed ho trovato ch'esso segnava sempre la stessa temperatura.

Le temperature che dirò corrette sono dedotte da una curva di cui le ascisse rappresentano i gradi osservati nel termometro indicatore e le ordinate rappresentano le temperature misurate col termometro a versamento.

Il primo punto d'una tale curva corrisponde ai dati forniti dai due termemetri posti nell'apparecchio che serve a determinare il 100°: per gli altri punti si procedette nel modo seguente. S'introdussero i termometri nel bagno ad olio, si adattò al cannello del termometro a peso un piccolo serbatoio per raccogliere il mercurio che sarebbe uscito e si scaldò fino a che l'indicatore segnasse esattamente 120°: a questo punto si tenne per un buon quarto d'ora costante la temperatura od almeno se ne evitò qualsiasi aumento e poi al serbatoio in cui si era raccolto il mercurio uscito

se ne sostituì un altro simile ma vuoto, e si continuò a scaldare sino a 140°. Nello stesso modo si operò a 140°, 160°, 180°, 200°, 215°, 233°, 300°: due operazioni fra 233° e 300° andarono perdute per cause che quì non importa indicare. Ad ogni operazione si pesò il mercurio uscito dal termometro a versamento ed alla fine si pesò il termometro stesso col mercurio rimastovi a 300°: così si potè verificare che non si ebbero perdite sensibili.

Ecco i pesi reali del mercurio che riempiva il termometro a peso alle diverse temperature.

Temperatura				Peso reale del mercurio
0°	(neve fondentesi)		gr.	341,4930
100°,17	(vapore dell'acqua bollente)		«	336,2715
120°	(termometro indicatore)		«	335,1635
140°	id.	id.	«	334,1560
160°	id.	id.	«	333,1135
180°	id.	id.	«	332,0810
200°	id.	id.	«	331,0760
215°	id.	id.	«	330,3405
233°	id.	id.	«	329,4240
300°	id.	id.	«	325,9570

Indicando con P_0 e P_t i pesi reali a 0° ed a t° con k e λ rispettivamente i coefficienti della dilatazione cubica del vetro ed assoluta del mercurio, si ha:

$$(1) \qquad P_0\,(1+kt)=P_t\,(1+\lambda t),$$

la quale risoluta rispetto a k e poi rispetto a t, dà:

$$(2) \qquad k=\frac{P_t\, t\, \lambda - p}{P_0\, t}$$

$$(3) \qquad t=\frac{p}{P_t\, \lambda - P_0 k}$$

nelle quali p sta in luogo di $P_0 - P_t$.

Mediante la (2) ed i pesi reali a 0° ed a 100°,17 ho trovato:

$$k=0{,}0000\ 2611.$$

Questo valore di k da 0° a 100° concorda con quelli da me ottenuti sperimentando con altri recipienti dello stesso vetro e lavorati nello stesso modo; e siccome per mezzo di questi recipienti avevo trovato che il coefficiente medio di dilatazione fra 0° e t°

cresceva di circa 0,000 000 35 ogni volta che t aumentava di 25 gradi, così anche pel recipiente del mio termometro a peso ho supposto che il coefficiente medio di dilatazione variasse colla stessa legge.

Pertanto ho ammesso:

da 0° a 150°	k = 0,0000	2681
« 0° a 200°	« =	2751
« 0° a 250°	« =	2821
« 0° a 300°	« =	2891

Con questi valori di k e mediante la (3) ho calcolato le temperature del termometro a peso.

Ecco i risultati ottenuti:

Termometro indicatore	Termometro a peso
99°,3	100°,17
120	121,69
140	141,36
160	161,81
180	182,15
200	202,05
215	216,67
233	234,96
300	304,74.

Coi numeri della 1ª colonna come ascisse, e quelli della 2ª come ordinate ho tracciato una curva che mi servì a trasformare le temperature osservate col termometro indicatore nelle corrispondenti temperature che dirò corrette.

Questo confronto tra il termometro a peso e l'indicatore fu fatto contemporaneamente alla 2ª serie di operazioni eseguite sul solfo fuso contenuto nella boccetta a cannello graduato (apparecchio I) in tutte le altre operazioni mi limitai a verificare se il 100° del termometro indicatore avesse subito qualche spostamento: nelle diverse verifiche il maggiore spostamento osservato non toccò $1/_5$ di grado e nei calcoli non ne tenni conto perchè nonostante le molte precauzioni avute nel determinare le temperature, non posso rispondere d'una approssimazione maggiore di $1/_3$ di grado.

Costanti dell'apparecchio I. Dopo aver verificato che il cannello della boccetta era diviso in parti di eguale capacità, pesai l' apparecchio pieno d'aria secca; indi riempitolo con mercurio puro,

che vi feci ripetutamente bollire dentro sotto debole pressione, lo portai prima a 0° e poi a 100°, ogni volta riducendo il livello del mercurio fino alla divisione 200 del cannello e pesando. Ho avuto:

a 0°	peso reale del mercurio		gr.129,4814
a 100°,17	id.	id.	» 127,5244

Fatta la determinazione a 100°, senza aggiungere o togliere mercurio, rimisi un'altra volta l'apparecchio nella neve fondentesi: il mercurio si abbassò fino alla divisione 48,8 del cannello. Con questi dati ho determinato:

a) la capacità a 0° di una delle 200 parti in cui è diviso il cannello, e trovai:

$$c_0 = \text{cc.}0{,}00095201;$$

b) la capacità a 0° della boccetta fino alla divisione segnata zero alla parte inferiore del cannello, e trovai:

$$C_0 = \text{cc.}9{,}33292,$$

c) il rapporto:

$$\frac{C_0}{c_0} = 9803{,}4;$$

d) infine il coefficiente medio della dilatazione cubica della boccetta da 0° a 100°, ed ho trovato:

$$k = 0{,}00002713.$$

Poscia introdussi l'apparecchio nel bagno ad olio, scaldai fino a 230° circa e dopo aver tolto il mercurio che stava al di sopra della divisione 200, feci una serie di misure precisamente nello stesso modo come se la boccetta fosse stata piena di solfo.

I dati dell'esperienza servirono a calcolare il coefficiente di dilatazione dell'apparecchio mediante la relazione:

$$k = \frac{V_t - V_0}{V_0 t}.$$

V_t, capacità dell'apparecchio sino alla divisione n dove giungeva il

mercurio a t^0, è data dalla

$$V_t = \frac{P}{13,59593}(1+\lambda t)$$

essendo λ il coefficiente medio della dilatazione assoluta del mercurio da 0^0 a t^0; e V_0, capacità dell' apparecchio a 0^0 sino alla stessa divisione n è data dalla

$$V_0 = C_0 + n\, c_0.$$

Ecco i risultati ottenuti:

	Valore medio di k
da 0° a 100°	0,00002713
0° a 125°	2756
0° a 150°	2830
0° a 175°	2899
0° a 200°	2993
0° a 225°	2996
0° a 230°	2999

Se si toglie il valore da 0° a 125° che è un po' piccolo, tutti gli altri procedono abbastanza bene: perciò ho assunto per k definitivamente questi valori:

da 0° a 100°	k = 0,00002713
0° a 150°	2826
0° a 200°	2940
0° a 250°	3053
0° a 300°	3166

e calcolando secondo la relazione:

$$c_t = c_0 (1 + kt)$$

mi sono preparata una tabelletta che dà i logaritmi dei valori di c_t (capacità d' una divisione del cannello a t^0) di 5 in 5 gradi da 95° a 305° e di grado in grado da 150° a 170°.

È evidente che la capacità V della boccetta fino alla divisione n del cannello è data dalla

$$(4) \qquad V = (9803,4 + n)c_t,$$

la quale formola in pratica riesce molto comoda.

Queste costanti C_0 c_0 e k del primo apparecchio furono trovate dopo la prima serie delle operazioni eseguite coll'apparecchio medesimo pieno di solfo. Era mia intenzione cercarle anche dopo la seconda serie, ma la boccetta si ruppe.

Determinazioni coll'apparecchio I. Ho fatto due serie di determinazioni: la prima comprende tre operazioni e si estende da 95° a 220°; e la seconda ne comprende cinque e si estende da 100° a 305°.

Prima d' introdurre il solfo nell' apparecchio per misurarne la dilatazione, lo si faceva fondere senza mai oltrepassare 120° circa e lo si teneva tra 115° e 120° per cinque o sei ore: il solfo fuso diveniva perfettamente limpido e d' un bel color giallo d' ambra. In seguito lo s'introduceva nell'apparecchio anch'esso immerso nel bagno e prima d' incominciare le misure si poneva la boccetta in comunicazione con una buona macchina pneumatica e si pompava per una mezz'ora senza interruzione ed un po' rapidamente: al principio di questa operazione si osservava che il livello del solfo liquido nell' apparecchio, ad ogni colpo di stantuffo si elevava e poi si deprimeva, il che era indizio della presenza di bollicine gassose, che però ad occhio nudo il più delle volte non si potevano vedere; ma procedendo a pompare, a poco a poco le bollicine gassose uscivano ed alla fine il livello rimaneva perfettamente costante: si pompava alcuni minuti ancora e poi s'incominciava a misurare.

La maggior parte delle determinazioni fatte ebbero principio a buon mattino e durarono senza interruzione fino a tarda sera: questo mi fu possibile grazie l'assidua ed intelligente cooperazione de' miei assistenti De Franchis ed Albeggiani.

Riempita la boccetta a circa 120° con solfo perfettamente limpido, ed estrattene le bollicine gassose mediante la macchina pneumatica, si chiudeva la boccetta e si teneva costante la temperatura fino a che due letture fatte sul cannello a circa dieci minuti d' intervallo coincidevano tra loro. Veramente da principio prima di leggere teneva costante la temperatura per più di mezz'ora, ma ben presto mi sono accorto che sei o sette minuti erano più che sufficienti all' apparecchio per mettersi in equilibrio di temperatura col bagno, quando la temperatura di questo si teneva costante.

Di poi si passava ad un' altra temperatura qualche volta più elevata e qualche altra più bassa a seconda della posizione in cui si trovava il solfo nel cannello; si faceva un'altra misura nello stesso modo della prima e così via di seguito fino a che il livello libero del solfo avesse percorso due o tre volte tutta la lunghezza del cannello graduato, cosicchè per una stessa indicazione del ter-

mometro si avevano due o tre letture fatte sul cannello: la maggiore divergenza fra queste letture d'ordinario non superò una divisione e solamente qualche rara volta ne raggiunse due: in ogni caso ne presi le medie.

Fatte tutte le letture, si lasciava lentamente raffreddare l' apparecchio entro il bagno ad olio, indi si puliva e si pesava. Così era terminata la prima operazione.

In seguito si faceva rifondere il solfo contenuto nell' apparecchio senza mai oltrepassare di molto la massima temperatura raggiunta nell'operazione precedente; si toglieva un po' di solfo, si pompava colla macchina pneumatica, indi s'incominciava a misurare come si era fatto per la 1ª operazione: infine si lasciava lentamente raffreddare l' apparecchio entro il bagno stesso, si puliva e si pesava. Nello stesso modo si procedeva per le successive operazioni.

Per collegare fra loro tutti i risultati sperimentali ottenuti in una serie di operazioni, ho calcolato il volume specifico w del solfo (cioè il volume che presenta a t^0 un grammo di solfo) mediante la relazione:

$$(5) \qquad w = \frac{V}{P} = \frac{(9803,4+n)c}{P}$$

nella quale P è il peso reale del solfo contenuto nell'apparecchio ed n è il numero delle divisioni lette a t^0 sul cannello graduato.

Le seguenti tavole contengono i risultati avuti nelle due serie di operazioni fatte coll'apparecchio I.

Ad ogni operazione corrispondono due tavole. Nella tavola I sono poste in ordine crescente, le temperature osservate, le corrispondenti corrette, e le divisioni lette sul cannello della boccetta. La tavola II poi contiene nelle prime due colonne i numeri dedotti da una curva costruita coi dati della tavola precedente; nella 3ª colonna contiene il volume specifico del solfo calcolato mediante le relazioni (4) e (5) e coi numeri delle prime due colonne; ed infine nella 4ª trovansi i valori dell' aumento Δ che il volume specifico subisce per ogni grado di cui si eleva la temperatura.

PRIMA SERIE

Prima operazione

Peso reale del solfo contenuto nell'apparechio, gr.17,1785.

TAVOLA I.

TEMPERATURA		DIVISIONI	TEMPERATURA		DIVISIONI
osservata	corretta	sul cannello	osservata	corretta	sul cannello
95°	95°,8	36,0	110°	110°,9	109,3
98	98,8	50,0	115	116,0	133,5
101	101,8	64,5	120	121,1	158,0
103	103,9	74,5	125	126,2	181,8
105	105,9	84,3	126	127,2	189,0
108	108,9	99,2	128	129,3	196,0

TAVOLA II.

TEMPERATURA corretta t	DIVISIONI sul cannello n	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI W medio per 1° Δ
95°	32,3	0,546 480	
			0,000 275
100	55,6	547 858	
			285
105	79,8	549 281	
			290
110	104,4	550 730	
			284
115	128,5	552 152	
			282
120	152,4	553 565	
			280
125	176,1	554 967	
			277
130	199,5	556 353	

PRIMA SERIE

Seconda operazione

Peso reale del solfo contenuto nell'apparecchio, gr.16,9154.

TAVOLA I.

TEMPERATURA		DIVISIONI	TEMPERATURA		DIVISIONI
osservata	corretta	sul cannello	osservata	corretta	sul cannello
120°	121°,1	1,0	159°	160°,7	169,0
122	123,1	11,0	160	161,7	169,8
125	126,2	26,5	161	162,7	170,1
130	131,3	50,0	162	163,7	170,7
133	134,4	62,0	163	164,7	171,5
135	136,4	72,5	164	165,8	172,4
138	139,4	85,0	165	166,8	173,8
140	141,4	96,5	166	167,8	174,7
145	146,5	118,7	167	168,9	175,8
150	151,6	140,0	168	169,9	177,0
153	154,6	153,0	169	170,9	178,3
155	156,6	159,5	170	172,0	180,0
156	157,6	163,2	172	174,0	185,2
157	158,6	166,2	175	177,1	189,2
158	159,6	168,2	180	182,1	198,5

Tavola II.

TEMPERATURA corretta t	DIVISIONI sul cannello n	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI W medio per 1° Δ
121°	0,9	0,553 637	0,000 291
125	20,3	554 800	285
130	44,0	556 223	278
135	67,1	557 614	274
140	89,8	558 983	268
145	112,0	560 325	262
150	133,6	561 634	266
151	137,9	561 900	255
152	142,2	562 155	256
153	146,4	562 411	249
154	150,5	552 660	246
155	154,5	562 906	220
156	158,1	563 126	210
157	161,5	563 336	182
158	164,4	563 518	159
159	166,9	563 677	108
160	168,5	563 785	069
161	169,4	563 854	047
162	169,9	563 901	052
163	170,5	563 953	052
164	171,1	564 005	052
165	171,7	564 057	069
166	172,6	564 126	075
167	173,6	564 201	086
168	174,8	564 287	086
169	176,0	564 373	086
170	177,2	564 459	106
175	185,0	564 992	128
180	194,7	565 634	131
182	198,7	565 897	

PRIMA SERIE

Terza operazione

Peso reale del solfo contenuto nell'apparecchio, gr.16,6028.

TAVOLA I.

TEMPERATURA		DIVISIONI	TEMPERATURA		DIVISIONI
osservata	corretta	sul cannello	osservata	corretta	sul cannello
180°	182°,1	15	200°	202°,1	65
185	187,1	28	210	212,1	93
190	192,1	40	220	222,1	120

TAVOLA II.

TEMPERATURA corretta t	DIVISIONI sul cannello n	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI W medio per 1° Δ
182°	15,2	0,565 991	
			0,000 157
185	22,4	566 463	
			162
190	34,8	567 272	
			162
195	47,2	568 082	
			168
200	60,1	568 921	
			170
205	73,2	569 773	
			177
210	86,9	570 661	
			179
215	100,7	571 555	
			182
220	114,8	572 467	

SECONDA SERIE

Prima operazione

Peso reale del solfo contenuto nell'apparecchio, gr.17,2352.

TAVOLA I.

TEMPERATURA osservata	TEMPERATURA corretta	DIVISIONI sul cannello	TEMPERATURA osservata	TEMPERATURA corretta	DIVISIONI sul cannello
100°	100°,8	110,0	110°	110°,9	159,0
103	103,9	124,5	113	114,0	174,0
105	105,9	134,5	115	116,0	184,0
107	107,9	144,0	118	119,1	199,7

TAVOLA II.

TEMPERATURA corretta t	DIVISIONI sul cannello n	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI W medio per 1° Δ
100°	104,5	0,548 761	
			0,000 298
105	129,9	0,550 249	
			287
110	154,3	0,551 683	
			289
115	178,9	0,553 129	
			296
119	199,1	0,554 315	

SECONDA SERIE

Seconda operazione

Peso reale del solfo contenuto nell'apparecchio, gr.16,9560.

TAVOLA I.

TEMPERATURA		DIVISIONI	TEMPERATURA		DIVISIONI
osservata	corretta	sul cannello	osservata	corretta	sul cannello
115°	116°,0	11,0	138°	139°,4	125,5
118	119,1	26,5	139	140,4	130,0
120	121,1	37,0	140	141,4	135,0
122	123,1	45,5	142	143,5	143,7
124	125,1	55,5	145	146,5	155,4
125	126,2	61,0	150	151,6	176,0
126	127,2	65,5	153	154,6	188,0
128	129,3	76,0	155	156.6	196,0
130	131,3	85,0	156	157,6	198,1
132	133,3	95,0	157	158,6	198,8
134	135,4	105,0	158	159,6	199,0
135	136,4	109,8	159	160,7	199,3
136	137,4	114,0	160	161,7	199,9

TAVOLA II.

TEMPERATURA corretta t	DIVISIONI sul cannello n	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI W medio per 1° Δ
116°	11,0	0,552 797	0,000 302
119	26,1	553 703	295
120	31,1	553 996	287
125	55,1	555 432	284
130	78,8	556 852	296
135	103,5	558 330	292
140	127,9	559 792	249
145	149,3	561 086	247
150	169,6	562 319	246
151	173,7	562 565	249
152	177,8	562 814	249
153	181,9	563 063	252
154	186,0	563 315	255
155	190,2	563 570	224
156	193,9	563 794	173
157	196,6	563 967	113
158	198,3	564 080	055
159	199,0	564 135	024
160	199,1	564 159	035
161	199,4	564 194	

SECONDA SERIE

Terza operazione

Peso reale del solfo contenuto nell' apparecchio gr.16,7518

TAVOLA I.

TEMPERATURA		DIVISIONI	TEMPERATURA		DIVISIONI
osservata	corretta	sul cannello	osservata	corretta	sul cannello
140°	141°,4	16,5	170°	172°,0	89,0
142	143,4	24,7	171	173,0	91,0
143	144,4	25,5	172	174,0	94,0
145	146,5	38,5	175	177,1	98,0
147	148,5	46,8	177	179,1	103,0
150	151,6	58,2	178	180,1	104,0
151	152,6	61,2	180	182,1	108,8
152	153,6	65,0	182	184,1	113,5
153	154,6	67,5	183	185,1	115,0
154	155,6	70,0	185	187,0	119,0
155	156,6	72,5	187	189,0	125,0
156	157,6	73,5	188	190,0	127,0
157	158,6	74,4	190	192,0	130,0
158	159,6	74,7	192	194,0	136,0
159	160,7	75,3	193	195,0	139,5
160	161,7	76,0	197	199,0	147,5
161	162,7	77,0	198	200,0	151,5
162	163,7	78,0	200	202,0	156,5
163	164,7	79,3	203	205,0	165,0
164	165,8	80,5	205	207,0	169,8
165	166,8	81,8	208	210,0	178,5
166	167,8	85,5	210	212,0	183,5
167	168,8	84,0	213	215,0	192,5
168	169,9	88,5	215	217,0	197,8

Tavola II.

TEMPERATURA corretta t	DIVISIONI sul cannello n	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI W medio per 1° Δ
140°	10,0	0,559 889	0,000 274
145	32,5	561 261	245
150	52,4	562 485	235
151	56,2	562 719	229
152	59,9	562 948	206
153	63,2	563 154	178
154	66,0	563 332	178
155	68,8	563 510	143
156	71,0	563 653	115
157	72,7	563 768	086
158	73,9	563 855	052
159	74,5	563 907	047
160	75,0	563 954	046
161	75,5	564 000	058
162	76,2	564 058	075
163	77,2	564 133	081
164	78,3	564 214	085
165	79,5	564 299	089
166	80,7	564 388	092
167	82,0	564 480	098
168	83,4	564 578	104
169	84,9	564 682	104
170	86,4	564 786	114
175	94,8	565 358	128
180	104,4	565 999	140
185	115,0	566 698	147
190	126,2	567 432	152
195	137,8	568 190	165
200	150,6	569 017	176
205	164,3	569 897	176
210	178,2	570 789	180
215	192,2	571,687	

SECONDA SERIE

Quarta operazione

Peso reale del solfo contenuto nell'apparecchio, gr.16,5640.

TAVOLA I.

TEMPERATURA		DIVISIONI	TEMPERATURA		DIVISIONI
osservata	corretta	sul cannello	osservata	corretta	sul cannello
190°	192°,1	16,0	217°	219°,1	90,8
191	193,1	18,0	218	220,1	96,5
193	195,1	25,5	220	222,1	101,0
195	197,1	29,0	222	224,1	105,0
198	200,1	37,5	224	226,1	114,5
200	202,1	45,0	225	227,1	117,3
203	205,1	60,0	227	229,1	121,5
205	207,1	51,5	229	231,1	129,0
207	209,1	61,8	230	232,2	133,0
208	210,1	65,0	234,4	236,6	146,3
210	212,1	72,5	239,3	241,7	162,0
213	215,1	81,0	244,3	246,9	175,0
215	217,1	84,5	247,3	250,0	188,7

Tavola II.

TEMPERATURA corretta	DIVISIONI sul cannello	VOLUME SPECIFICO del solfo	AUMENTO DI W medio per 1°
t	n	w	Δ
190°	10,3	0,567 168	
			0,000 177
195	24,0	568 054	
			179
200	37,8	568 948	
			181
205	51,8	569 853	
			181
210	65,8	570 760	
			186
215	80,2	571 691	
			191
220	95,0	572 645	
			193
225	110,0	573 613	
			198
230	125,4	574 604	
			198
235	140,8	575 596	
			199
240	156,2	576 590	
			198
245	171,5	577 578	
			200
250	187,0	578 579	

SECONDA SERIE

Quinta operazione

Peso rea'e del solfo contenuto nell'apparecchio, gr. 16,2912.

Tavola I.

TEMPERATURA osservata	TEMPERATURA corretta	DIVISIONI sul cannello	TEMPERATURA osservata	TEMPERATURA corretta	DIVISIONI sul cannello
248°	250°,7	17	287°	291°,1	152
258	261,1	51	288	292,2	159
268	271,5	86	293,5	298,0	178
278	281,9	122,5	300	304,7	197
283	287,0	139			

Tavola II.

TEMPERATURA corretta t	DIVISIONI sul cannello n	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI W medio per 1° Δ
250°	14,8	0,578 128	0,000 209
255	30,8	579 174	213
260	47,1	580 239	219
265	63,9	581 334	222
270	80,9	582 442	223
275	98,0	583 558	226
280	115,3	584 686	225
285	132,5	585 809	227
290	149,9	586 944	224
295	167,0	588 064	223
300	184,0	589 178	226
304	197,8	590 082	

Dai numeri contenuti nelle tavole precedenti, risulta quanto segue:

1° I volumi specifici trovati nelle tre operazioni della prima serie procedono abbastanza bene: la maggior differenza pel volume specifico ad una stessa temperatura in due operazioni diverse, non raggiunge due unità nella 4ª decimale. Infatti si ha:

	VOLUME SPECIFICO		Differenza
	1ª operazione	2ª operazione	
a 125°	0,55497	0,55480	0,00017
130°	0,55635	0,55622	0,00013
	2ª operazione	3ª operazione	
a 182°	0,56590	0,36599	0,00009

2° Anche i volumi specifici ottenuti nella seconda serie di operazioni s'accordano egualmente bene tra loro, ad eccezione però di quelli della prima operazione che risultano un po' troppo elevati: la differenza tra questi e quelli della 2ª operazione è di circa 0,0006, e forse si deve al non aver lavorato abbastanza colla macchina pneumatica per estrarre l'aria dall'apparecchio.

3° I valori ottenuti nella seconda serie sono tutti più elevati dei corrispondenti della prima serie, e la differenza si può dire che in generale diminuisce coll' elevarsi della temperatura: così ad esempio:

a 125°	la differenza è	= 0,00052
175°	»	0,00034
220°	»	0,00015

È probabile che una parte di questa differenza provenga da un'alterazione subita dalla boccetta, analoga a quella che produce lo spostamento dello 0° nei termometri: infatti nel registro delle mie sperienze trovo che prima d'incominciare le ricerche col solfo, avendo determinato per l'apparecchio I la capacità del recipiente fino alla divisione zero del cannello, ottenni questo valore:

$$C_0 = 9,33653,$$

che differisce sensibilmente da quello trovato dopo che l'apparecchio ebbe servito per la prima serie in cui si scaldò fino a 220°.

Or bene se ritenendo $C_0=9,33653$ si calcolasse il volume specifico coi dati sperimentali delle prime due operazioni della prima serie si otterrebbero valori alquanto maggiori (due unità nella 4ª decimale), epperò un po' meglio concordanti con quelli della seconda: ciononostante ho calcolato i dati della prima serie tenendo sempre $C_0=9,33292$; però nei valori definitivamente assunti pel volume specifico che verranno esposti più innanzi, ho dato maggior peso alle determinazioni della seconda serie ed a quelle fatte coll'apparecchio II.

4° Infine da ambedue le serie di operazioni risulta in modo evidente che la dilatazione del solfo presenta un *minimum* verso 160°. Nella prima serie il minimo cade a 161-162° e nella seconda serie (2ª e 3ª operazione) il minimo cade a 159-160°.

Ho costruito due curve, l'una coi valori del volume specifico avuti nella prima serie, e l'altra con quelli della seconda: l'andamento di ciascuna curva è come quello della curva *MN* disegnata sulla tavola qui unita. Anche coi valori di Δ, cioè dell'aumento che il volume specifico presenta quando la temperatura si eleva d'un grado, ho costruito due curve: esse procedono come la *M'N'* disegnata sulla tavola medesima.

Prima di mostrare quanto i valori numerici da me ottenuti differiscano da quelli di Despretz e di Kopp, e fino a qual punto i miei risultati s'accordino coi loro, è bene esporre anche le sperienze fatte coll'apparecchio a versamento.

Determinazioni coll'apparecchio II. Le costanti di quest' apparecchio, cioè la sua capacità a 0° ed il suo coefficiente di dilatazione, furono determinate usando acqua distillata priva d' aria. Indicando con V_0 la capacità dell'apparecchio a 0° e con k il suo coefficiente medio di dilatazione da 0° a 100°, ho trovato:

$$V_0 = \text{cc.}30,23921 \quad \text{e} \quad k = 0,00002548\ ;$$

e siccome quest'apparecchio è della stessa qualità di vetro e della stessa forma di quello che riempito di mercurio servì pel termometro a peso, così ho ammesso che il coefficiente di dilatazione variasse colla stessa legge (1).

(1) Era mia intenzione determinare di nuovo le costanti dell'apparecchio dopo aver fatto le sperienze col solfo, ma alla fine nel vuotarlo si ruppe. Mi restavano altri due apparecchi simili, de'quali determinai le costanti e la legge con cui variava il coefficiente k col variare della temperatura, ma anch' essi si ruppero nel corso delle operazioni qnand'erano già pieni di solfo.

La fig. 2 della Tav. I quì unita rappresenta la disposizione adottata per riempirlo di solfo liquido.

A rappresenta l'apparecchio che si deve riempire;

B un recipiente che contiene il solfo;

C un imbuto col tubo ricurvo;

D un tubo di vetro che in s comunica con un recipiente a cloruro di calcio per seccare l'aria che entra nell'apparecchio, ed in g è in comunicazione colla macchina pneumatica.

Dapprima s' immergeva tutto l' apparecchio nel bagno ad olio fino all'altezza della linea $\beta\beta'$; si portava a 118° e si teneva parecchie ore a questa temperatura: quando il solfo fuso in B si trovava perfettamente limpido, s'immergeva l'apparecchio nel bagno fino alla linea $\alpha\alpha'$ e s' incominciava la seguente serie di operazioni. Dapprima si pompava ben bene; poi si lasciava entrare aria secca aprendo la chiavetta e, e quando la pressione dell'aria in B si era messa in equilibrio colla pressione atmosferica, si apriva in c: indi si chiudevano le due chiavette e si ritornava da capo a pompare. Dopo aver ripetuto tre o quattro volte queste operazioni si trovava il termometro a versamento quasi del tutto pieno di solfo, rimanevano ancora però delle bollicine d'aria in a: per iscacciarle si abbassava la temperatura a 105° circa, con che un po' del solfo contenuto nell' imbuto entrava in A, e poscia si scaldava ancora fino a 118°; così il solfo dilatandosi nell'apparecchio spingeva fuori innanzi a sè l'aria contenutavi.

Riempito l' apparecchio di solfo a circa 110°, si apriva c e si scaldava lentamente fino a 115°, e dopo aver tenuto il bagno più di mezz' ora a questa temperatura senza mai oltrepassarla menomamente, si lasciava raffreddare, indi si puliva l' apparecchio a versamento e si pesava.

In questo modo feci due determinazioni, l'una a 115° e l'altra a 150°. Eccone i risultati:

	Temperatura osservata	Temperatura corretta	Peso reale del solfo	Volume specifico del solfo
(I)	115°	116°,1	gr. 54,8622	0,552 829
(II)	150°	151°,6	« 54,0041	0,562 167

Di poi vuotai l'apparecchio del solfo che conteneva, lo riempii con altro solfo non ancora adoperato e feci queste altre due de-

terminazioni:

	Temperatura osservata	Temperatura corretta	Peso reale del solfo	Volume specifico del solfo
(III)	115°	116°,1	gr. 54,8552	0,552 899
(IV)	125°	126°,2	« 54,5611	0,556 035.

Come si vede le due determinazioni a 115° concordano molto bene.

Fatta la (IV) determinazione, riempii nel solito modo l'apparecchio a circa 115° e senza toglierlo dal bagno, lo staccai dal recipiente B e lo collocai nella posizione in cui si era messo il termometro a peso e che è rappresentata dalla figura 1ª: questa manovra si fece così presto che il solfo non si solidificò nemmeno nel cannello. Messo l'apparecchio in questa nuova posizione scaldai il bagno fino a 125°: quando da un quarto d'ora, tenendo sempre costante la temperatura, il solfo aveva cessato di uscire dall'apparecchio, applicai al cannello in o un piccolo serbatojo pesato, scaldai fino a 150°, ed ancora tenni costante la temperatura fino a che fosse cessato da un bel po' l'efflusso del solfo: allora al primo serbatojo ne sostituii un altro simile anch'esso pesato, e scaldai fino a 175°: Così procedetti di 25 in 25 gradi fino a 250°, raccogliendo e pesando separatamente il solfo che usciva ogni volta: terminate tutte le operazioni ripesai l'apparecchio col solfo rimastovi dentro.

Ecco i dati dell'esperienza:

Temperatura osservata		Peso apparente dell'apparecchio pieno di solfo
125°		gr. 77,4700
250°		« 75,5156
	differenza	gr. 1,9544

	Peso apparente del solfo uscito dall'apparecchio
da 125° a 150°	gr. 0,6044
150 a 175	« 0,2456
175 a 200	« 0,2989
200 a 225	« 0,3813
225 a 250	« 0,4168
in tutto da 125° a 250°	gr. 1,9470

Da questi dati risulta che il peso del solfo raccolto nelle diverse operazioni invece di essere eguale a gr. 1,9544, differenza tra i pesi del solfo contenuto nell'apparecchio a 125° ed a 250°, ne è minore di gr. 0,0074. Questa perdita l'ho distribuita egualmente sulle prime tre pesate, perchè mentre si raccoglieva il solfo nelle operazioni corrispondenti, per impedire che esso si solidificasse all'orifizio, si dovette scaldare l'estremo o del cannello, ed è probabile che così un po' di solfo siasi volatilizzato. In ogni modo questa correzione produce piccola variazione nel volume specifico del solfo, e s'anche si volesse attribuire tutta quella perdita ad una sola operazione, non si avrebbe nel corrispondente volume specifico se non una variazione di circa cinque unità nella 5ª decimale.

Ecco i risultati ottenuti in queste cinque determinazioni:

	Temperatura osservata	Temperatura corretta	Peso reale del solfo contenuto nell'apparecchio	Volume specifico del solfo
(V)	150°	151°,6	gr. 53,9542	0,562 687
(VI)	175	177,1	53,7061	565 698
(VII)	200	202,1	53,4049	569 304
(VIII)	225	227,1	53,0237	573 826
(IX)	250	252,8	52,6070	578 770

Le determinazioni (II) e (V) fatte alla stessa temperatura sono un poco discordanti: i due volumi specifici differiscono di circa cinque unità nella 4ª decimale.

Un'altra determinazione che quì indico per ultima, ma che fu fatta prima di tutte le altre e per la quale l'apparecchio fu riempito scaldandolo fortemente e poi lasciandolo raffreddare mentre l'orifizio pescava in una capsula contenente solfo fuso, mi diede questo risultato:

	Temperatura corretta	Peso reale del solfo	Volume specifico del solfo
(X)	118°,8	gr. 54,8012	0,553 606

Sopra un grande foglio di carta diviso in quadretti, ho costruito i punti aventi per coordinate i valori di t e w (temperatura corretta e volume specifico) esposti nelle pagine precedenti: poscia per questi punti ho fatto passare una curva (*MN*) procurando di

tenerla più davvicino ai dati della seconda serie ed a quelli delle dieci determinazioni fatte coll' apparecchio a versamento. Siffatta curva, però in iscala molto minore, è disegnata sulla Tav. I: si scorge subito che verso 160-162° presenta un punto singolare. In seguito da questa curva ho desunto i valori definitivi del volume specifico e da questi ho dedotto i valori di Δ co' quali ho costruito un' altra curva ($M'N'$) anch' essa disegnata in iscala minore sulla Tav. I. Essendo Δ direttamente proporzionale al coefficiente della dilatazione assoluta, dall' andamento che presenta la $M'N'$ risulta che siffatto coefficiente da 95° a 150° rimane quasi costante, o meglio diminuisce in modo appena sensibile; poscia decresce molto rapidamente fino a raggiungere un *minimum* a circa 160°; ed infine al di sopra di 160° aumenta a poco a poco sì che a 300° non raggiunge ancora il valore che ha a 150°.

Nel quadro seguente si trovano di 5 in 5 gradi i valori del volume specifico desunti dalla curva MN; l' aumento Δ medio per un grado, ed il peso specifico p calcolato secondo la relazione:

$$(6) \qquad p = \frac{1}{w} \cdot$$

TEMPERATURA corretta t	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI W medio per 1° Δ	PESO SPECIFCO del solfo p
95°	0,546 84		1,8287
		0,000 295	
100	548 31		8238
		289	
105	549 76		8190
		291	
110	551 21		8142
		286	
115	552 65		8095
		288	
120	554 08		8048
		283	
125	555 50		8002
		276	
130	556 87		7958
		274	
135	558 24		7913
		271	
140	555 59		7870

TEMPERATURA corretta t	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI W medio per 1° Δ	PESO SPECIFICO del solfo p
140°	0,559 59		1,7870
		0,000 261	
145	560 90		7828
		260	
150	562 20		7787
		232	
155	563 36		7751
		122	
160	563 97		7731
		050	
165	564 22		7724
		095	
170	564 69		7709
		115	
175	565 27		7691
		122	
180	565 89		7671
		142	
185	566 60		7649
		153	
190	567 36		7625
		157	
195	568 15		7601
		161	
200	568 95		7576
		171	
205	569 81		7550
		178	
210	570 73		7521
		189	
215	571 64		7493
		186	
220	572,57		7465
		189	
225	573 52		7436
		191	
230	574 47		7407
		192	
235	575 43		7378
		196	
240	576 41		7349
		197	
245	577 40		7319
		200	
250	578 40		7289
		200	
255	579 40		7259
		205	
260	580 42		7229

TEMPERATURA corretta t	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI W medio per 1° Δ	PESO SPECIFICO del solfo p
260°	0,580 42		7229
		0,000 207	
265	581 46		7198
		209	
270	582 50		7167
		215	
275	583 58		7136
		221	
280	584 68		7103
		223	
285	585 80		7071
		225	
290	586 92		7038
		226	
295	588 05		7005
		225	
300	589 18		6973
		226	
305	590 31		6940

Per dare un'idea del grado di concordanza tra i risultati ottenuti coll' esperienza e quelli desunti dalla curva finale, ho raccolto nel quadro che segue i risultati ottenuti coll'apparecchio II, quelli avuti alle stesse temperature nelle due serie d' operazioni fatte coll' apparecchio I; ed infine i corrispondenti valori dedotti dalla curva *MN*.

Temperatura corretta	Volume specifico del solfo fuso — trovato coll' esperienza: 1ª serie	2ª serie	Apparecchio II	dedotto dalla curva
116,°1	0,5525	0.5534 0,5528	0.5529 0,5529	0,5530
118,8	0,5533	0,5542 0,5536	0,5536	0,5537
126,2	0,5553 0,5551	0,5558	0,5560	0,5558
151,6	0,5621	0,5627 0,5628	0,5622 0,5627	0,5626
177,1	0,5653	0,5658	0,5657	0.5656
202,1	0,5693	0,5693	0,5693	0,5693
227,1	———	0,5740	0,5738	0,5639
252,8	———	0,5791 0,5787	0,5788	0,5789

Avuto riguardo alle molte e non lievi difficoltà che si presentano in questa sorta di ricerche si può dire che i diversi valori trovati pel volume specifico ad una stessa temperatura, sono soddisfacentemente d'accordo tra loro e coi corrispondeuti valori dedotti dalla curva.

Minimo di dilatazione del solfo. Coll'apparecchio I ho fatto molte misure di grado in grado da 150° a 170°, ed ho trovato che il minimo di dilatazione cade tra 159° e 162°. Avendo coi dati di tutte le sperienze costruita uua curva, da questa ho desunto pel volume specifico i valori raccolti nel quadro seguente, dai quali si vede che il minimo di dilatazione si presenta a 160-161°

TEMPERATURA corretta t	VOLUME SPECIFICO del solfo w	AUMENTO DI w per 1° Δ
150°	0,562 195	0,000 245
151	562 440	245
152	562 685	235
153	562 920	235
154	563 155	205
155	563 360	185
156	563 545	155
157	563 700	130
158	563 830	085
159	563 915	055
160	563 970	035
161	564 005	045
162	564 050	045
163	564 095	055
164	564 150	075
165	564 225	075
166	564 300	090
167	564 390	105
168	564 495	100
169	564 595	100
170	564 695	

Incominciai un'altra serie di determinazioni con un terzo apparecchio simile al primo ma molto più sensibile perchè pur essendo munito di un cannello dello stesso diametro, ha una capacità pressocchè quadrupla; siccome però per cause indipendenti dalla mia volontà non posso per ora continuare queste ricerche, così mi limito a dare nel seguente quadro i risultati d'un'esperienza fatta da 155° a 165°.

TEMPERATURA		DIVISIONI sul cannello
osservata	corretta	
165°	166°,8	140,0
163	164,7	130,5
161	162,7	123,0
160	161,7	119,6
159	160,7	116,2
158	159,6	113,5
157	158,6	109,2
156	157,6	100,0
155	156,6	85,0
156,2	157,8	101,0
157,0	158,6	108,0
157,2	158,8	110,0
158,5	160,1	114,5
159,3	161,0	117,0
160,7	162,0	122,0
162,2	163,5	128,0

La curva costruita coi dati della 2ª e 3ª colonna è perfettamente simile a quella delle precedenti sperienze e da essa si r-

leva che il minimo di dilatazione cade tra 159°,5 e 160°,5. Questo risultato s'accorda abbastanza bene coll'ultimo indicato.

Confronto coi risultati di Despretz e di Kopp. I coefficienti medii di dilatazione dedotti dai volumi specifici da me ottenuti, sono notevolmente più piccoli di quelli di Despretz ed alquanto più grandi di quelli di Kopp.

Infatti indicando con w e w′ i volumi specifici del solfo fuso a 110° ed a t°, e con δ il coefficiente medio di dilatazione da 110° a t°, si ha:

$$\delta = \frac{w' - w}{w(t-110)} ;$$

e calcolando coi numeri forniti dalla mia curva *MN* si trovano per δ i valori seguenti, accanto ai quali sono posti quelli di Despretz:

da 110° a 130°	δ=0,000 513;	Despretz ottenne	0,000 622
110 a 150	» 498	»	581
110 a 200	» 358	»	454
110 a 250	» 352	»	428

Come si vede i numeri da me trovati sono di circa $^1/_5$ del loro valore più piccoli dei corrispondenti di Despretz: però il modo con cui diminuiscono gli uni e gli altri coll'elevarsi della temperatura è quasi lo stesso. Nonostante questo punto importante di concordanza tra i miei risultati e quelli di Despretz, il concetto formatosi da questo abile sperimentatore sulla dilatazione del solfo fuso è ben diverso da quello che risulta dalle mie ricerche: ed è bene osservare che la notevole differenza tra la curva concepita da Despretz (curva che volge la concavità all'asse delle temperature senza presentare punto singolare) e quella da me trovata (Tav. I curva del volume specifico) si deve in buona parte forse a ciò che Despretz si attenne al modo con cui varia il coefficiente medio di dilatazione, mentre io mi sono servito delle variazioni presentate dal volume specifico (1). Questo esempio è più che bastante

(1) Però devo far notare ch'io m'accorsi dell'esistenza d'un punto singolare nella curva della dilatazione non già nell'eseguire i calcoli per ottenere i volumi specifici, bensì facendo alcune sperienze preliminari con un apparecchio a versamento.

a dimostrare che il coefficiente medio di dilatazione non si presta troppo bene a dare un'idea esatta del modo con cui varia la dilatazione dei corpi.

Lo scopo principale delle sperienze di Kopp essendo di determinare le variazioni di volume che il solfo presenta passando dallo stato solido allo stato liquido, egli nelle sperienze sulla dilatazione del solfo fuso non oltrepassò la temperatura di 152°, e come già si disse in principio di questa memoria, trovò che la dilatazione è uniforme e che il coefficiente medio da 126° a 152° è 0,000458 (1).

Ora se si indicano rispettivamente con w_0 w_1 w_2 i volumi specifici del solfo a 115° 126° e 152°, e con δ il coefficiente medio di dilatazione da 126° a 152°, si ha:

$$\delta = \frac{w_2 - w_1}{w_0(152-126)}$$

e calcolando coi valori forniti dalla mia curva *MN* si trova:

$$\delta = 0{,}000\,482\,,$$

il quale coefficiente è di circa $1/_{20}$ appena del suo valore, più grande di quello dato da Kopp.

Del resto se la dilatazione fino a 152° come risulta dalle mie sperienze non è rigorosamente uniforme, essa diminuisce in modo appena sensibile.

Spero di poter fra breve riprendere le determinazioni già incominciate col terzo apparecchio: intanto insieme col mio assistente De Franchis sto disponendo quanto abbisogna per analoghe ricerche sul fosforo fuso.

---

(1) In mancanza della memoria originale di Kopp, che si trova negli *Annalen der Chemie und Pharmacie* XCIII p. 129-232, mi sono attenuto al sunto che di essa si trova nei *Fortschritte der Physik* XI p. 31. Anche negli *Annales de Chimie et Physique* III t. 47 p. 293 si trova un sunto della stessa memoria, ma invece di 0,000458 pel coefficiente di dilatazione del solfo fuso è dato 0,000527.

Sui reattivi del fenolo;

di G. TASCA-LANZA.

Il prof. Egidio Pollacci ha letto all' XI Congresso degli scienziati italiani una nota che si trova pubblicata nella *Gazzetta Chimica italiana* t. IV, p. 8 col titolo di « Reattivi vecchi e reattivi nuovi del fenolo ordinario». In essa il prof. Pollacci dopo aver passato in rassegna le reazioni del fenolo già note, ed avere osservato, come già era stato fatto da altri, che nessuna può veramente dirsi speciale e sicura, suggerisce una nuova reazione che crede degna di confidenza e preferibile alle altre. Questa nuova reazione consiste nell' ossidare ii fenol con l' acido solforico ed il bicromato potassico, d'onde ne deriva, secondo il Pollacci, una colorazione bruna, sola o accompagnata da un deposito di materia bruna, a seconda della quantità maggiore o minore di fenolo che si trova contenuta nella materia in esame.

Sorprende in verità di vedere come una di queste reazioni, possa prendersi quale speciale e caratteristica per una sostanza, senza nemmeno darsi la cura di esaminare se i composti simili si comportino egualmente, e ciò sorprende tanto maggiormente osservando come il Pollacci si sia dilungato nel far rilevare che le reazioni già note del fenol, e sulle quali del resto nessun chimico ha mai fondato molto, non possono considerarsi come veramente speciali. Io non istarò quì a mostrare quali siano le sostanze che si potrebbero confondere col fenolo adoperando il nuovo reattivo del Pollacci, perchè non dubito che tutti i chimici abbiano nel corso della loro esperienza avuto occasione di osservare le mille volte che, tutte le sostanze facilmente ossidabili col miscuglio cromico producono sempre un imbrunimento ad un deposito bruno. Solo accennerò che avendo esperimentato nelle condizioni indicate dal Pollacci, ed in confronto al fenol, con il timol, il fenol benzilato, l'essenza di anice ecc. ecc. non ho potuto osservare alcuna differenza notevole, se non si vuole introdurre nella chimica come criterio per caratterizzare le sostanze, il modo più o meno rapido come una colorazione si manifesta, le diverse gradazioni che prende, il procedere di queste ed altre simili cose che dipendono da tante e tante piccole cause spesso meramente accidentali.

Palermo 20 gennaio 1874.

Prof. CLERCK MAXWEL — Sulle molecole

Discorso letto il 22 settembre 1873
all' associazione Brittannica in Bradford.

Un atomo è un corpo che non può dividersi in due. Una molecola è la più piccola possibile porzione di una particolare sostanza.

Nessuno ha mai visto o toccato una molecola isolata. La scienza molecolare perciò è uno dei rami di studii che tratta di cose invisibili ed impercettibili ai nostri sensi, che non possono perciò essere soggette a diretto esperimento. Lo spirito umano si è da se stesso imbrogliato con difficili dimande.

È lo spazio infinito? e se così è un qual senso? È il mondo materiale infinito in estensione. e sono tutti i posti in cui s'estende egualmente pieni di materia? Esistono gli atomi, o la materia è infinitamente divisibile?

La discussione di simili quesiti dura dacchè gli uomini incominciarono a ragionare; ed a ciascun di noi appena le sue facoltà si sviluppano, i medesimi vecchi quesiti risorgono sempre freschi e nuovi. Essi formarono una parte essenziale della scienza del diciannovesimo secolo come di quella di 5 secoli prima.

Noi non conosciamo molto sulla organizzazione scientifica della Tracia ventidue secoli fa, o del meccanismo allora impiegato per diffondere l'interesse pelle ricerche fisiche. Nondimeno furonvi in quei tempi uomini i quali consacrarono la loro vita alla ricerca di conoscenze con un ardore degno dei più distinti membri della associazione Britannica; ed i discorsi coi quali Democrito spiegò la teoria atomica ai suoi concittadini di Abdera gli procacciarono non soltanto una riputazione aurea ma anche dell'oro sonante, una somma difficilmente eguagliata oggi anche in America.

Ad un altro eminente filosofo Anaxagora, meglio conosciuto pel mondo come il maestro di Socrate, noi dobbiamo il più importante servizio che restava a farsi alla teoria atomica, dopo l'esposizione fattane da Democrito. Anaxagora di fatti espose una teoria tanto opposta a quella atomica di Democrito che la verità dell'una implicava la falsità dell'altra. La questione dell'esistenza o non esistenza degli atomi non può esservi presentata questa sera con maggior chiarezza che nelle due opposte teorie dei due filosofi.

Prendendete qualsiasi porzione di materia, per esempio una goccia di acqua, ed osservate le sue proprietà. Come ogni altra porzione di materia da noi mai vista essa è divisibile: dividetela in due, ogni porzione pare ritenere le proprietà dell' intera goccia, e tra le altre, quella di essere divisibile. Le parti sono simili all' intero per ogni rispetto eccetto per le assolute dimensioni.

Andate ora avanti ripetendo il processo di divisione sinchè le porzioni dell'acqua diverranno così piccole da sfuggire alla vista ed al tatto. Pure noi non dubitiamo che la suddivissione potrebbe essere spinta più oltre, se i nostri sensi fossero più acuti ed i nostri strumenti più delicati. Sin quì tutti sono d'accordo, ma ora sorge la questione: può tale suddivisione ripetersi sempre e poi sempre?

Secondo Democrito e la sua scuola atomica, la risposta è negativa. Dopo un certo numero di suddivisioni la goccia si dividerà in un certo numero di parti, ognuna delle quali è incapace di ulteriore suddivisione. Noi giungeremmo così coll' immaginazione all'atomo il quale, come suona letteralmente il suo nome, non può spartirsi in due. Questa è la dottrina atomica di Democrito, Epicuro e Lucrezio, e io posso aggiungere, di chi vi sta ora parlando.

Secondo Anaxagora invece le parti in cui una goccia è divisa, sono per tutti i rispetti simili all'intera goccia, le dimensioni di un corpo contanto per nulla riguardo alla natura della sua sostanza. Perciò se l'intera goccia è divisibile, divisibili sono anche le sue parti oltre le più minute suddivisioni e ciò senza fine.

L'essenza della dottrina di Anaxagora è che le parti di un corpo sono in tutti i riguardi simili all'intero.

Fu perciò detta dottrina della Homojomeria. Naturalmente Anaxagora non affermò ciò delle parti dei corpi organizzati, sostenne soltanto che le sostanze inorganiche che ci appariscono omogenee, sono realmente così, e che l'esperienza universale del genere umano testifica che ogni corpo materiale, senza eccezione, è divisibile.

La dottrina degli atomi e quella dell'omogeneità sono così in diretta contradizione.

Ma noi dobbiamo ora venire alle molecole. Molecola è una parola moderna; non è difatto nel dizionario di Johnson.

Le idee che essa abbraccia appartengono alla chimica moderna.

Una goccia d'acqua, per ritornare al nostro primo esempio, può esser divisa in un certo numero e non più di porzioni simili l'una all'altra, ognuna delle quali è detta dai chimici moderni una molecola d'acqua. Ma essa non è punto un atomo, perchè contiene due differenti sostanze e con certi processi può essere realmente divisa in due parti, l'una consistente di ossigeno e l'altra di idrogeno.

Secondo la dottrina ricevuta in ciascuna molecola d'acqua vi sono due molecole d'idrogeno ed una di ossigeno (1); le quali se sieno o no gli ultimi atomi io non mi proverò di decidere.

Vediamo ora che cosa è una molecola come distinta da un atomo.

Una molecola di una sostanza è un piccolo corpo tale che se da un lato un numero di simili molecole fossero riunite insieme formerebbero una massa di quella sostanza, mentre che dall'altro lato se una porzione di questa molecola fosse staccata non sarebbe più capace di fare insieme ad altre porzioni simili una massa della originale sostanza.

Ciascuna sostanza semplice o composta ha la sua propria molecola. Se questa molecola si divide le sue parti sono molecole di una sostanza o di sostanze differenti da quella dell'intera molecola. Un atomo, se vi è, dev' essere una molecola di una sostanza elementare. Siccome perciò ogni molecola non è un atomo ma ogni atomo è una molecola, così io userò la parola molecola come più generale (2).

Non ho l'intenzione di prendere il vostro tempo esponendovi le dottrine della chimica moderna rispetto le molecole di differenti sostanze. Non è l'interesse speciale ma quello universale della scienza molecolare, che mi ha mosso a parlarvi. Non è perchè siamo chimici, fisici o specialisti di qualsiasi sorta, che siano attratti verso questo centro d'ogni materiale esistenza, ma perchè tutti apparteniamo ad una razza dotata di facoltà che ci spingono a cercare dentro e sempre più dentro nella natura delle cose.

Noi troviamo che ora, come nei tempi delle antiche fisiche speculazioni, tutte le ricerche fisiche appaiono convergere verso lo stesso punto, ed ogni investigatore, penetrando collo sguardo nella nebbiosa regione verso cui il cammino della scienza lo conduce, crede vedere, ciascun secondo la sua vista, la visione dello stesso problema.

L' uno vedrà l' atomo come un punto materiale vestito e circondato da forze po-

(1) *Se per molecola d'idrogeno s'intende quella più piccola porzione che esiste libera, allora deve dirsi che una molecola di acqua contiene una molecola d'idrogeno e mezza di ossigeno. In tutto questo discorso si osservò che il Maxwell non si fece una idea chiara e distinta dell'atomo dei chimici.*

(2) *L'atomo pei chimici è quella porzione di un elemento che entra sempre intera nelle molecole sì dell' elemento stesso che dei suoi composti qualche volta è uguale alla molecola dell'elemento libero, il più delle volte no. Credo non convenga abbandonare questa distinzione di nomi e di cose. Stando alla nomenclatura adottata da Maxwell, noi saremo costretti a dire* la molecola dell' idrogeno libero è fatta di due molecole d'idrogeno: *il che credo genererà confusione.*

tenziali. Un altro non vedrà simile vestito di forza ma soltanto la nuda ed assoluta durezza della semplice impenetrabilità.

Ma nonostante che molti speculatori vedendo la visione ritirarsi innanzi loro nel profondo penetrale dell'inconcepibilmente piccolo, han dovuto confessare che il problema non era per loro, e nonostante che i filosofi in ogni epoca si sono esortati l'un l'alto a dirigere i loro spiriti ad una metà più utile e più facile a raggiungersi pure ciascuna generazione dalla più antica alba della scienza sin oggi, ha contribuito per una data proporzione dej suoi più abili intelletti al problema degli ultimi atomi.

Il nostro affare stasera è di descrivere alcune ricerche nella scienza molecolare ed in particolare di esporvi alcune precise notizie che sono state ottenute riguardo alle molecole stesse. La vecchia teoria atomica, come è descritta da Lucrezio e risorta nei tempi moderni, asserisce che le molecole di tutti i corpi sono in moto, anche quando il corpo pare in riposo. Le molecole ne' corpi solidi si muovono in limiti così ristretti che coi migliori microscopii non avvertiamo in loro il più piccolo mutamento di posto. Nei liquidi e nei gas però le molecole non sono confinati in limiti definiti, ma corrono attraverso l'intera massa, anche quando questa ultima non è disturbata da alcun sensibile moto.

Questo processo di diffusione, come è chiamato, che avviene nei gas, nei liquidi, ed anche in qualche solido, può essere soggetto ad esperimento ed è una delle prove più convincenti del movimento delle molecole.

Ora il recente progresso della scienza molecolare incomincia collo studio degli effetti meccanici dell'urto di queste molecole in moto quando percuotono un corpo solido. Naturalmente queste molecole volanti debbono percuotere qualunque cosa è posta tra di loro, e la costante successione di queste percosse, è, secondo la nostra teoria, la sola cagione di ciò che dicesi la pressione dell'aria e degli altri gas.

Di ciò pare avere sospettato primo Daniele Bernoulli, ma gli non ebbe i mezzi che ora abbiamo di verificare questa teoria; la quale fu dipoi enunziata indipendentemente da Lesage di Ginevra, il quale però dedicò la più gran parte del suo lavoro alla spiegazione della gravitazione per mezzo degli urti degli atomi. Allora Herapath nella sua fisica matematica pubblicata nel 1847 fece una più estesa applicazione della teoria ai gas, ed il Dr. Joule (la di cui assenza dalla nostra riunione tutti compianpiangiamo) calcolò l'effettiva velocità delle molecole di idrogeno.

L'ulteriore sviluppo di questa teoria credesi generalmente essere stato incominciato con una memoria di Krönig, la quale però a quanto io posso vedere, non contiene alcun progresso su ciò che era stato fatto prima.

Ma essa attirò l'attenzione del prof. Clausius su questo soggetto, ed a lui noi dobbiamo la più gran parte di ciò che è stato fatto d'allora in poi.

Noi tutti conosciamo che l'aria o qualsiasi altro gas, rinchiuso in un vaso preme contro le pareti di esso e contro la superficie di qualsiasi corpo posto dentro. Secondo la teoria *chinetica* questa pressione è interamente dovuta alle molecole che urtano contro le superficii e perciò comunicano ad esse una serie di impulsi i quali succedonsi l'un l'altro così rapidamente, che producono un effetto da non potere esser distinto da una pressione continua.

Se tutte le molecole hanno una data velocità e varia il numero di esse, allora siccome ciascuna molecola in media percuote lo stesso numero di volte e con eguale intensità le pareti, così ciascuna contribuirà per una eguale porzione alla pressione totale; e perciò la pressione in un vaso di dimensioni costanti è proporzionale al numero delle molecole cotenutevi, cioè alla quantità di gas.

É questa la completa spiegazione dinamica del fatto scoperto da Roberto Boyle: cioè che la pressione di un gas è proporzionale alla sua densità; e si mostra altresì che di differenti porzioni di gas racchiusi in uno stesso vaso, ciascuna produce la sua parte propria di pressione indipendentemente dal resto, e ciò sia che tali porzioni sieno dello stesso gas o di gas differenti.

Supponghiamo ora che si accresca la velocità delle molecole: ciascuna di esse percuoterà ora le pareti del vaso un più gran numero di volte in un secondo, ed in oltre l'intensità di ciascuna percossa crescerà nella stessa proporzione, cosicchè la parte di pressione dovuta a ciascuna molecola crescerà come il quadrato della sua velocità. Ora l'accrescimento del quadrato di velocità corrisponde nella nostra teoria all'inalzamento di temperatura, e così noi spieghiamo l'effetto del riscaldamento sui gas, ed anche la legge scoperta da Charles che la proporzionale espansione di tutti i gas tra date temperature è la stessa.

La teoria dinamica ci dice altresì ciò che accadrà se più molecole di differenti masse si urteranno le une contro le altre da tutte le parti. Le masse più grandi si muoveranno più lentamente che le masse piccole in modo che in media ciascuna molecola (grande o piccola) avrà la stessa energia di moto.

La prova di questa teorema dinamico del quale io reclamo la priorità è stata recentemente molto sviluppata e migliorata dal Dr. Ludovico Boltzman. La più importante conseguenza la quale ne scaturisce è, che un centimetro cubo di qualsiasi gas alla temperatura e pressione normale contiene lo stesso numero di molecole.

Questa è la spiegazione dinamica della legge dei volumi gassosi equivalenti di Gay-Lussac. Ma noi dobbiamo ora discendere ai particolari e calcolare l'effettiva velocita di una molecola d'idrogeno.

Un centimetro cubo di idrogeno alla temperatura della fusione del ghiaccio ed alla pressione di una atmosfera, pesa 0,00008954 grammi. Noi dobbiamo ora trovare con qual velocità questa piccola massa deve muoversi (non importa se in molecole separate o riunite) in modo da produrre la pressione osservata sulle pareti di un centimetro cubo. Questo calcolo fu fatto la prima volta dal Dr. Joule, ed il risultato è 1859 metri per secondo.

Questa noi siamo abituati a chiamare una grande velocità; essa è maggiore di qualsiasi velocità ottenuta nella artiglieria. La velocità degli altri gas è minore, come vedrete dalla tavola, ma in tutti i casi è maggiore di quella dei projettili.

Noi dobbiamo ora concepire le molecole dell'aria in questa sala volanti da per tutto od in tutte le direzioni con una velocità di circa 70 miglia in un minuto.

Se queste molecole volassero tutte nella stessa direzione costituirebbero un vento soffiante colla velocità di 70 miglia a minuto, ed il solo vento che si avvicina a tale velocità è quella che vienne dalla bocca di un cannone. come allora possiamo noi star fermi qui?

Soltanto perchè le molecole volano in differenti direzioni in guisa che la spinta esercitata sul nostro dorso ci fa capaci di sopportare quella che ci si esercita in faccia.

In verità se questo bombardamento molecolare avesse a cessare anche per un istante le nostre vene si gonfierebbero, la respirazione cesserebbe, e noi letteralmente spireremmo. Ma le molecole non urtano sultanto contro noi e contro le pareti della camera. Considerando l'immenso loro numero ed il fatto che essi corrono in tutte le possibili direzioni, voi vedrete che non può evitarsi che esse si urtino le une contro le altre. Ogni volta che due molecole si percuotono mutan direzione di cammino. Così ciascuna molecola è continuamente deviata dalla sua corsa in modo che non ostante la sua grande velocità deve impiegare molto tempo prima di giungere ad un punto molto lontano da quello da cui partì.

Ho quì una bottiglia contenente ammoniaca gassosa che si fa ben riconoscere all'odore. Le sue molecole han la velocità di 600 metri per secondo, cosicchè se la loro corsa non fosse stata interrotta dall'urto contro le molecole dell'aria nella sala ciascun di voi avrebbe già sentito l'odore dell'ammoniaca, prima ancora che io ne avessi potuto pronunziare il nome.

Ma invece di ciò, ciascuna molecola d'ammoniaca è circondata da tal folla di molecole di aria che la urtano da tutte le parti che ossa !or corre per una viv or per l'altra; simile da una lepre che ripiegando sempre nel suo cammino non ostante corra

con gran velocità pur fa poco progresso. Non ostante l'odore di ammoniaca comincia ora ad avvertirsi a qualche distanza dalla bottiglia. Il gas si diffonde attraverso l'aria; sebbene ciò siegue lentamente, e bisognerebbe che la sala fosse ermeticamente chiusa ed ogni cosa lasciata per alcune settimane perchè l'ammoniaca si diffondesse uniformemente in tutte le parti della sala.

La proprietà dei gas di diffondersi l'uno nell'altro fu la prima volta osservata da Priestley. Dalton mostrò che ciò ciò ha luogo indipendentemente da qualsiasi chimica azione tra i gas. Graham, le cui ricerche furono specialmente dirette a quei fenomeni che gettan luce sui moti molecolari, fece un accurato studio della diffusione ed ottenne il primo risultati dai quali la velocità di diffusione può essere calcolata. Ancor più recentemente le velocità di diffusione di gas l'uno nell'altro, sono state misurate con grande precisione dal prof. Loschmidt di Vienna. Egli pose i due gas in due tubi verticali simili, il più leggiero nel tubo superiore in modo da evitare la formazione di correnti. Aprendo allora una valvola scorritoja mise i due tubi in comunicazione e dopo aver lasciato i gas a loro stessi per un'ora o circa, chiuse la valvola e determinò quanto di ciascun gas si era diffuso nell'altro.

Siccome la maggior parte dei gas sono invisibili, io vi mostrerò la diffusione gassosa per mezzo di due gas, ammoniaca ed acido cloridrico, i quali quando s'incontrano formano un prodotto solido. L'ammoniaca, come più leggiera, è posta al di sopra dell'acido cloridrico con strato d'aria fra mezzo l'uno e l'altro gas; ma voi vedrete ben tosto che essi si diffondono attraverso questo strato d'aria, e producono una nuvola di bianco fumo incontrandosi. Durante questo processo non vi siete potuti avvedere di alcuna corrente di alcun visibile movimento. Ogni parte del vaso pare così tranquilla come un vaso d'aria in perfetto riposo.

Ma secondo la nostra teoria la stessa specie di movimento avviene nell'aria tranquilla come nei gas che si diffondono, la sola differenza essendo che noi possiamo seguire il cammino delle molecole da un posto all'altro più facilmente, quando sono di natura differente da quelle attraverso cui si diffondono.

Se desiderate farvi un'immagine di ciò che continuamente avviene tra le molecole non potete far meglio che osservare uno sciame di api nel quale ciascuna ape vola furiosamente prima in una e poi in un'altra direzione, mentre che lo sciame nel suo insieme o rimane al medesimo posto o progredisce lentamente attraverso l'aria.

In certe stagioni l'intero sciame di api è capace di andare a grande distanza ed i proprietarii per riconoscere la loro proprietà quando vanno nel campo altrui, gettano qualche volta manate di farina sullo sciame.

Vogliate supporre che la farina abbia imbiancato soltanto le api che stavano al basso dello sciame. Le api volando qua e là in in modo irregolare, quelle infarinate si andranno spargendo sempre in proporzione crescente nella parte superiore dello sciame sinchè divengono egualmente diffuse per ogni parte di essa. Questa diffusione non avviene perchè le api sono infarinate ma perchè esse volano intorno in tutte le direzioni; l'infarinatura non fa che fare riconoscere quelle che furono marcate.

Noi non abbiamo mezzo di marcare uno scelto numero di molecole di aria in modo da riconoscerle quando sono diffuse tra le altre, ma possiamo loro comunicare alcune proprietà, colle quali aver la prova della loro diffusione.

Per esempio se uno strato orrizzontale d' aria muoveasi orizzontalmente, quelle molecole che si diffondono fuori di questo strato al di sopra ed al di sotto, trasporteranno seco il movimento orizzontale e tenderanno a comunicarlo agli strati circostanti, mentre invece le molecole che dagli strati circostanti si diffondono in quello che si muove, tendono a diminuire il moto ed a fermarlo. L'azione tra questi stati gassosi e qualche cosa di simile a quella che avviene tra due soperfici scabre una delle quali scorre sull'altra fregando.

Attrito è il nome dato a questa azione tra i corpi solidi; nel caso dei fluidi è detta attrito interno o vischiosità.

Essa è infatto un' altra specie di diffusione; una diffusione laterale del momento (quantità di moto), e la sua quantità può essere calcolata dai dati ricavati dalle osservazioni della prima specie di diffusione cioè quella della materia. I valori comparativi della vischiosità dei differenti gas, furon determinati da Graham nelle sue ricerche sulla traspirazione dei gas attraverso lunghi e stretti tubi e i loro valori assoluti sono stati dedotti dalle oscillazioni di dischi da Oscar Meyer e da me stesso.

Un'altro modo di seguir la traccia della diffusione delle molecole attraverso l'aria tranquilla, è di riscaldare lo strato superiore dell'aria in un vaso ed osservare la velocità con cui il calore è comunicato agli strati inferiori. Questa in fatto è una terza specie di diffusione, *quella della energia*, e la velocità con cui deve aver luogo fu calcolata dai dati ricavati dagli esperimenti sulla vischiosità prima che fosse stato fatto alcun diretto esperimento sulla propagazione del riscaldamento.

Il prof Stefan di Vienna con un metodo delicatissimo è riuscito recentemente a determinare la conducibilità dell'aria per il calore e la trovò come egli ci dice in un accordo sorprendente col valore predetto dalla teoria.

Tutte queste tre specie di diffusioni, la *diffusione della materia*, del *momento* e *dell'energia* sono effetti del moto delle molecole. Più grande è la loro velocità e più lunga è la via da loro percorsa prima che siano deviate dall'urto con altre, più rapida sarà la diffusione. Noi ora conosciamo digià la velocità delle molecole e dagli esperimenti sulla diffusione possiamo perciò determinare quanto in media una molecola percorra prima di urtarne un'altra.

Il Prof. Clausius di Bonn, il quale primo ci diede idee precise intorno al moto di agitazione delle molecole chiamò questa distanza: il *cammino medio di una molecola*. Io ho calcolato dagli esperimenti sulla diffusione di Loschmidt il cammino medio delle molecole di quattro ben conosciuti gas e nella tavola ho dato la distanza media percorsa da una molecola tra un urto e l'altro. É una piccolissima distanza del tutto impercettibile alla nostra vista anche armata dei migliori microscopici. Parlando all'ingrosso essa è circa la decima parte della lunghezza di un'onda luminosa la quale è come voi conoscete piccolissima cosa. Naturalmente il tempo impiegato a fare così corto cammino da molecole tanto rapide deve essere piccolissimo. Ho calcolato il numero di urti che ciascuna molecola subisce in un secondo, li ho dati in una tavola; sono contati da migliaia di milioni. Non è da meravigliare che molecole tanto rapide progrediscano ben poco, quando la direzione del loro movimento è completamente mutata migliaia di milioni di volte in un secondo.

Le tre specie di diffusione hanno anche luogo nei liquidi, ma i rapporti tra le velocità con cui avvengono non sono tanto semplici come nei gas. La teoria dinamica dei liquidi non è così ben dimostrata come quella dei fluidi elastici; ma la principale differenza tra un gas ed un liquido pare essere che nel gas ogni molecola impiega la più gran parte del suo tempo nel percorrere i cammini liberi, ed è per una piccolissima frazione di questo tempo impegnata negli urti con altre molecole; mentrecchè nei liquidi la molecola ha appena qualche cammino libero ed è sempre in uno stato di serrato incontro con le altre molecole.

Perciò in un liquido la propagazione ossia diffusione del movimento da una molecola all'altra ha luogo più rapidamente che la diffusione delle molecole stesse, per la medesima ragione che in una densa folla è più spedito passare una lettera da mano a mano che di farla giungere per mezzo di uno speciale messo il quale dovrebbe aprirsi la via tra calca. Ho qui un vaso, la parte inferiore del quale contiene una soluzione di solfato ramico, mentre la parte superiore contiene acqua pura. É stata qui in riposo sin da venerdì e voi vedete quanto piccol progresso il liquido azzurro ha fatto nel diffondersi attraverso l'acqua di sopra.

La velocità di diffusione di una soluzione di zucchero è stata accuratamente osservata da Voit. Comparando i suoi risultati con quelli di Loschmidt sui gas, tro-

viamo che in un liquido si richiede circa un giorno per avvenire tanta diffusione quanto ha luogo nei gas in un secondo.

La velocità di diffusione del momento (quantità di moto) è anche nei liquidi più lenta che nei gas ma non nella stessa proporzione. La stessa quantità di moto prende circa 10 volte più di tempo per calmarsi nell'acqua che nell'aria, come voi potete ben vedere da ciò che ha luogo quando io agito questi due vasi l'uno pieno d'acqua e l'altro d'aria. Vi è anche minor differenza nelle velocità, con cui il riscaldamento è propagato attraverso i liquidi ed attraverso i gas.

Nei solidi le molecole sono anche in moto ma i loro movimenti avvengono in limiti ristrettissimi. Perciò la diffusione della materia non avviene nei solidi, invece avviene liberissimamente quella del moto e del calore.

Nondimeno certi liquidi possono diffondersi attraverso i solidi colloidali, come la gelatina e la gomma; e l'idrogeno si fa strada attraveeso il ferro ed il palladio.

Abbiamo appena tempo di fare un rapido cenno di quello più meraviglioso movimento molecolare che chiamasi elettrolisi. Ecco una corrente elettrica che passa attraverso l'acqua acidulata e fa che l'ossigeno apparisce ad un elettrode e l'idrogeno all' altro.

Nello spazio interposto l'acqua è perfettamente calma, e pure due opposte correnti di ossigeno e d'idrogeno devono passare attraverso di essa. La teoria fisica di questo processo è stata studiata da Clausius, il quale ha dato ragioni per provare che nell' acqua ordinaria con si muovon soltanto le molecole, ma ognuna di esse urta un'altra di tempo in tempo con tal violenza che l'ossigeno e l'idrogeno si distaccano e danzano intorno attraverso la folla in cerca di compagni che si sono disassociati in modo simile. Nell'acqua ordinaria questi scambi non producono effetto sensibile sull'intero; ma appena la forza elettromotrice comincia ad agire, essa esercita una azione direttrice sulle molecole distaccate e guida la corsa di ciascuna attraverso il suo proprio elettodre, sinchè incontrandosi con una molecola di opposta specie anch' essa disassociata, fa con essa un' unione più o meno permanente sinchè è di nuovo distaccata da un' altro urto. L' elettrolisi perciò è una specie di diffusione ajutata dalla forza elettromotrice.

Un'altro ramo della scienza molecolare è quello che si riferisce agli scambi di molecole tra un liquido ed un gas. Vi è inclusa la teoria dello svaporamento e del condensamento quando il gas in quistione è lo stesso vapore del liquido, ed anche la teoria dell'assorbimento di un gas da un liquido di differente sostanza. Le ricerche del Dr. Andrews sui rapporti tra lo stato liquido ed il gassoso ci hanno mostrato che anche delle cose esposte nei libri elementari così nettamente da parere evidenti da loro stesse, la vera interpetrazione può contenere qualche principio tanto profondo che nessun sospetta che qualche cosa vi sia da scoprire, sinchè l' uomo di genio non se ne impadronisce.

Questi dunque sono alcuni dei campi nei quali i dati della scienza molecolare sono stati raccolti. Noi possiamo dividere gli ultimi risultati in tre categorie secondo il grado delle nostre cognizioni intorno ad essi. Alla prima categoria appartengono le relative masse delle molecole dei differenti gas e le loro velocità in metri per secondo.

Questi dati sono ricavati dagli esperimenti sulla pressione e sulle densità dei gas, e sono conosciuti con un alto grado di precisione. Nella seconda categoria noi dobbiamo porre le relative dimensioni delle molecole dei differenti gas le lunghezze dei loro cammini medii ed il numero di urti in un secondo. Queste quantità sono dedotte dagli esperimenti sulle tre specie di diffusioni. I loro valori ammessi devono essere riguardati come grossolane approssimazioni, sinchè non si giungerà a migliorare molto i metodi sperimentali.

Evvi in oltre un' altra serie di quantità che noi dobbiamo porre nella terza categoria, poicchè le nostre cognizioni intorno ad esse non sono tanto precise quanto

quelle della prima categoria, neppure tanto approssimative quanto quelle della seconda, ma sono soltanto allo stato di probabili congetture. Queste sono: l'assoluta massa di una molecola, il suo assoluto diametro, ed il numero di molecole in un centimetro cubo. Conosciamo le relative masse delle diverse molecole con sufficiente precisione, e i relativi loro diametri approssimativamente: da questi dati possiamo dedurre le relative densità delle molecole medesime: sin quì siamo sopra un terreno fermo.

La grande resistenza dei liquidi alla compressione rende probabile che le loro molecole siano l' una dall' altra ad una distanza quasi eguale a quella a cui due molecole della medesima sostanza allo stato gassoso agiscono l' una su l' altra durante uno scontro. Questa congettura è stata emessa da Lorenzo Meyer, il quale ha comparato le densità di differenti liquidi co lle relative densità calcolate delle molecole dei loro vapori, ed'ha trovato una notevole corrispondenza tra loro.

Or Loschmidt ha dedotto dalla teoria dinamica la seguente importante proporzione: il volume di un gas sta al volume totale delle molecole contenute in esso, come, il cammino medio di una molecola, sta alla ottava parte del diametro di una molecola. Assumendo che il volume di una sostanza ridotto allo stato liquido non è molto maggiore del volume totale delle sue molecole, noi deduciamo dalla proporzione sopra indicata il diametro di una molecola. Così Loschmidt nel 1865 fece il primo calcolo del diametro molecolare. Indipendentemente da lui e da altri Mr. Stoney nel 1868 e Sir. W. Thomson nel 1870 pubblicarono risultati simili; quelli di Thomson essendo stati dedotti non soltanto con questo metodo ma anche da conside razioni derivate dallo spessore delle bolle di sapone e dalle proprietà elettriche dei metalli. Secondo la tavola che io ho calcolato dai dati di Loschmidt la dimensione delle molecole d'idrogeno è tale che circa 2000000 di esse poste in fila occuperebbero un millimetro e un milione di milioni di milioni di millio ni esse peserebbero tra 4 e 5 grammi.

In un centimetro cubo di qualsiasi gas' alla pressione temperature normale, vi sono circa 90 milioni di milioni di milioni di molecole. Tutti questi numeri della terza categoria debbono, io non posso tacervelo, essere riguardati per ora come congetturali. Affine di autorizzarci a por confidenza nei numeri così ottenuti, noi dovremmo comparare insieme un gran numero di dati provenienti da diverse sorgenti e mostrare che conducono a risultati concordanti.

Sin quì noi abbiamo considerato la scienza molecolare come un'investigazione di fenomeni naturali ma sebbene lo scopo professato di ogni lavoro scientifico sia di distrigare i segreti della natura, esso ha anche un'altro effetto di non minor valore sullo spirito di chi lo intraprende. Lo lascia in possesso di metodi che nessun altra cosa che il lavoro scientifico avrebbe potuto condurre ad inventare e lo pone in una posizione da cui molte regioni della natura, oltre quelle da lui studiate, appariscono sotto un nuovo aspetto.

Lo studio delle molecole ha sviluppato un metodo suo proprio ed ha altresì aperto nuovi orizzonti della natura. Quando Lucrezio ci invita a formarci una immagine del moto degli atomi egli ci dice di guardare un raggio solare che penetra in una camera oscura (lo stesso strumento di ricerche con cui Tyndall ci mostrò la polvere che respiriamo) e di osservare i piccolissimi corpuscoli che si corrono dietro l'un l'altro in tutte le direzioni.

Quel movimento dei corpuscoli visibili egli ci dice non è che un risultato di assai più complicato movimento degli atomi invisibili che spingono tutto intorno i corpuscoli. Nel suo sogno della natura, come Tennyson ci dice, egli

« vide le sfavillanti correnti di atomi
« ed i torrenti del loro innumerevole universo
« precipitandosi nell'illimitabile vuoto
« correre per entrarsi e rientrarsi insieme, e fare
« altre ed altre forme di cose
« per sempre.

E non è da meravigliare che egli avesse tentato di oltrepassare i limiti del fato facendo deviare dalla loro corsa i suoi atomi a tempi e posti del tutto incerti, attribuendo così ad essi una specie di irrazionale libera volontà, la quale nella sua teoria materialistica è la sola spiegazione di questa facoltà di azione volontaria di cui noi abbiamo coscienza.

Sinchè noi abbiam da fare con due sole molecole e ci sono forniti i dati, possiamo ben calcolare il risultato del loro urto, ma quando abbiam da fare con milioni di molecole, ognuna delle quali riceve milioni d'urti in un secondo, la complicazione del problema par che escluda ogni speranza di legittima soluzione. Gli atomisti moderni hanno perciò adottato un metodo che io credo nuovo nella fisica matematica sebbene sia stato in uso nella sezione di statistica. Quando i membri di questa sezione metton le mani sopra un rapporto sul censimento o sopra altro documento contenente dati numerici di scienza economica e sociale, incominciano dal distribuire l'intera popolazione in gruppi secondo l'età, le tasse, l'educazione, le credenze religiose o le condanne penali. Essendo il numero di individui troppo grande per potere seguire l'istoria di ciascuno separatamente, a fine di ridurre il loro lavoro nei limiti umani, essi concentrano la loro attenzione sopra un piccolo numero di gruppi artificiali. Il vario numero di individui in ciascun gruppo e non il vario stato di ciascuno individuo sono i dati fondamentali sui quali si esercita il loro lavoro.

Non è questo certamente il solo metodo di studiare la natura umana. Noi possiamo osservare la condotta degli uomini individualmente, e compararla con quella condotta che la loro vita precedente e le loro presenti circostanze ci avrebbero fatto prevedere secondo le migliori teorie vigenti. Coloro che applicano questo metodo procurano di migliorare le loro conoscenze sugli elementi della natura umana di un modo simile ad un astronomo il quale corregge gli elementi di un pianeta comparando la sua reale posizione con quella dedotta dagli elementi sinora ammessi.

Lo studio della natura umana fatto dai genitori, dai maestri, dagli storici e dai pubblicisti deve perciò distinguersi da quello che van facendo i registratori e compilatori di tavole statistiche, e quegli uomini di stato i quali pongono fede soltanto nelle cifre. L'uno può dirsi metodo storico; l'altro statistico.

Le formule della dinamica esprimono le leggi del metodo storico applicato alla materia, ma l'applicazione di tali formole implica una perfetta conoscenza di tutti i dati. Ora la più piccola porzione di materia che possiamo sottoporre ad esperimento consta di milioni di molecole, nessuna delle quali isolata può essere percepita dai nostri sensi. Noi perciò non possiamo conoscere il reale movimento neppur d'una di queste molecole, in guisa che siamo obbligati ad abbandonare lo stretto metodo storico ed adottare invece quello statistico, cioè trattare di grandi gruppi di molecole. I dati del metodo statistico applicato alla scienza molecolare sono le somme di grandi numeri di quantità molecolare. Studiando le relazioni tra le quantità di questa specie, noi ci imbattiamo in una nuova specie di regolarità, quella delle medie, la quale merita abbastanza fiducia per tutti gli usi pratici, ma non ha quel carattere di assoluta precisione che appartiene alle leggi della dinamica astratta.

Così la scienza molecolare ci insegna che i nostri esperimenti non possono darci altro che informazioni statistiche, e le leggi dedottene non possono riguardarsi dotate di assoluta precisione. Quàndo poi passiamo dalla considerazione dei nostri esperimenti a quella delle molecole stesse, noi esciamo dal probabile e variabile ed entriamo in una regione ove ogni cosa è certa ed immutabile.

Le molecole sono conformate ad un tipo costante con una precisione che non può essere trovata nelle proprietà sensibili de corpi da esse costituiti. In primo luogo la massa di ciascuna molecola e tutte le altre sue proprietà sono assolutamente inalterabili; in secondo luogo le proprietà di tutte le molecole della stessa specie sono assolutamente identiche.

Vogliamo ora considerare le proprietà di due specie di molecole, quelle dell'ossigeno e quelle dell' idrogeno. Noi possiamo procurarci varii saggi di ossigeno da diverse sorgenti dall' aria, dall' acqua dalle rocche di ogni epoca geologica. L' istoria di questi saggi è stata differentissima, e se la differenza di circostanze per migliaia di anni avesse potuto produrre differenza di proprietà, questi saggi di ossigeno l'avrebbero dimostrato.

In simil modo noi possiamo procurarci idrogeno dall' acqua, dal carbon fossile, o come Graham fece dal ferro meteorico. Prendete due litri di qualsiasi saggio d'idrogeno, si combinerà esattamente con un litro di qualsiasi saggio di ossigeno e formerà esattamente due litri di vapor di acqua. Or se durante l'intera storia di ciascun saggio, sia imprigionato nelle rocce, sia scorrente coll' acqua , sia trasportato per ignote regioni nelle meteoriti, avesse avuto luogo qualche modificazione nelle molecole, le relazioni sopra indicate non si sarebbero conservate.

Ma noi abbiamo un altro del tutto differente metodo di comparare le proprietà delle molecole.

Esse benchè indistruttibili non sono corpi del tutto rigidi ma sono capaci d' interni movimenti, e quando questi sono eccitati, esse emettono raggi luminosi, le cui lunghezze di onde sono le misure dei tempi di vibrazione di ciascuna molecola.

Col mezzo dello spettroscopio le lunghezze di onde dei differenti raggi possono essere comparate sino alla diecimillesimaparte. Così è stato dimostrato non solo che le molecole di idrogeno di differenti provenienze hanno nei nostri laboratorii la stessa serie di periodi di vibrazione, ma che questa stessa serie di vibrazioni è emessa dal sole e dalle stelle fisse. Siamo così assicurati che molecole di idrogeno esistono in quelle distanti regioni, o almeno esistevano quando la luce ne partì.

Comparando le dimensioni degli edificî degli egiziani con quelli dei greci appare che gli uni e gli altri ebbero una misura comune.

Perciò quand'anche gli antichi scrittori non avessero ricordato il fatto che le due nazioni impiegavano lo stesso cubito come unità di lunghezza noi possiamo dedurre ciò dagli edifici stessi. Noi saremmo anche giustificati nell'asserire che in un'epoca o nell'altra l'unità di misura fu trasportata dall'uno o all' altro paese , o che tutti e due i paesi ricavaronla da una sorgente comune.

Ora nei cieli noi scopriamo per la loro luce e perciò solo, stelle così distanti tra loro che nessuna cosa materiale ha potuto passare dall'una all' altra, eppure questa medesima luce,sola prova dell'esistenza di questi mondi distanti, ci dice che ciascun di essi è fatto di molecole della stessa specie di quelle che troviamo sulla terra. Una molecola di idrogeno per esempio in Sirio ed Arturo fa le sue vibrazioni nello stesso tempo.

Ciascuna molecola perciò a traverso l' universo porta impresso lo stampo di un sistema metrico, come il metro degli archivii a Parigi o il doppio reale cubito del tempio di Karnac. Non può esser fatta una teoria di sviluppo per ispiegare la somiglianza delle molecole, imperocchè lo sviluppo implica continui mutamenti e la molecola è incapace di accrescimento o di decadenza di generazione o di distruzione.

Nessun processo della natura, dal tempo che la natura cominciò , ha prodotto la più piccola differenza nelle proprietà di qualsiasi molecola.

Non possiamo perciò ascrivere nè l'esistenza delle molecole nè l'identità delle loro proprietà all'azione di una qualsiasi di quelle cause che chiamiamo naturali.

Dall'altro lato l'esatta somiglianza di ciascuna molecola a tutte le altre della stessa specie dà ad essa (come ha ben detto Sir John Herschel) il carattere essenziale di cosa manifatturata, ed esclude l'idea di essere stata eterna ed esistente da sè.

Così siamo stati condotti per un cammino strettamente scientifico al punto a cui la scienza deve formarsi. Non che alla scienza sia vietato studiare l'interno meccanismo della molecola che non può dividere come non è vietato investigare l' organismo che non può essere imitato. Ma nell'indagare la storia passata della materia

la scienza non può andare più oltre, quando si è convinta da un lato che la molecola è stata fatta, e dall'altro che non è stata fatta da alcuno dei processi detti naturali.

La scienza è incapace di ragionare sulla creazione della materia stessa dal nulla. Noi abbiamo raggiunto l'estremo limite delle nostre facoltà intellettuali, quando abbiamo ammesso che la materia non potendo essere eterna e per sè esistente ha dovuto essere creata.

Egli è soltanto quando noi contempliamo non la materia in sé stessa, ma la forma nella quale attualmente esiste, che il nostro spirito trova qualche cosa su cui può dar di piglio.

Che la materia, come tale, deve avere certe proprietà fondamentali, che deve esistere nello spazio ed essere capace di moto, che questo moto deve essere persistente etc. etc. sono verità che, perciò che conosciamo, possono essere di quella specie che i metafisici chiamano necessarie. Possiamo far uso della conoscenza di queste verità per dedurre, ma non possiamo speculare sulla loro origine.

Ma che vi deve essere esattamente tanta materia e non più nella molecola di idrogeno è un fatto di un ordine differente; evvi qui una particolare distribuzione della materia e (per usare l'espressione del Dr. Chalmers), una collocazione di cose che non vi sarebbe difficoltà di imaginare fosse stata fatta altrimenti.

La forma e le dimensioni dei pianeti, per esempio, non sono determinate da alcuna legge della natura, ma sono da riguardarsi come una particolare collocazione della materia. Lo stesso è il caso rispetto alle dimensioni della terra, da cui l'unità del così detto sistema metrico è stata ricavata. Ma queste grandezze astronomiche e terrestri hanno una importanza scientifica di gran lunga minore della più fondamentale tra tutte le unità di misura che fa la base del sistema molecolare. Le cause naturali, come noi ben sappiamo, agendo tendono a modificare, e forse anche alla lunga a distruggere tutte le disposizioni e dimensioni della terra e dell' intero sistema solare. Ma per quante catastrofi sieno avvenute nel cielo durante il corso dei secoli e per quante ne potranno ancora avvenire, per quanti antichi sistemi possano essere disciolti, e sulle loro rovine sviluppati dei nuovi, le molecole da cui son fatti questi sistemi, le pietre fondamentali dell'universo materiale rimangono intere ed inalterate.

Esse durano oggi tal quale furono create perfette in numero, misura e peso, e dai caratteri indelebili impressi su loro noi possiamo imparare che quelle aspirazioni verso la precisione alle misure, la verità nei giudizii e la giustizia nelle azioni, che noi contiamo come i più nobili nostri attribuiti quali uomini, ci appartengono perchè sono gli essenziali costituenti dell'imagine di Colui che nel principio creò non solo il cielo è la terra, ma i materiali di cui son fatti cielo e terra.

TAVOLA DEI DATI MOLECOLARI

		IDROGENO	OSSIGENO	OSSIDO DI CARBONIO	ACIDO CARBONICO
1ª categoria	Massa della molecola (idrogeno=1)	1	16	14	22
	Velocità (del quadrato medio) metri per secondo a 0° C.	1859	465	497	396
2ª categoria	Cammino medio in decimilionesimi di millimetro	965	560	482	379
	Numero di urti in un secondo (in milioni)	17750	7646	9489	9720
3ª categoria	Diametro in dieci milionesimi di millimetro, cioè la decima decimale del metro	5,8	7,6	8,3	9,3
	Massa presa per unità la 25 esima decimale del grammo . . .	46	736	644	1012

TAVOLA DI DIFFUSIONE

	Calcolata	*Osservata*	
H ed O	0,7086	0,7214	Diffusione della materia osservata da Loschmidt
H e CO	0,6519	0,6422	
H e CO_2	0,5575	0,5550	
O e CO	0,1807	0,1802	
O e CO_2	0,1427	0,1409	
CO e CO_2	0,1386	0,1406	

H	1,2990	1,49	Diffusione del momento (quantità di moto) (Graham e Meyer)
O	0,1884	0,213	
CO	0,1748	0,212	
CO_2	0,1087	0,117	

Aria	0,256	Diffusione di temperatura osservata da Stefan
Rame	1,077	
Ferro	0,187	

Zucchero di canna	0,00000365	Voit
o in un giorno	0,3144	
Sale nell'acqua	0,00000116	Fick

SOMMARIO DI GIORNALI

Bulletin de la Société chimique de Paris

t. XX, dal n. 3 al 7

J. Riban — *Sul terebene,* p. 100-105.

Si è ammesso fin ora che facendo agire sull'essenza di terebentina, 1/20 del suo peso di acido solforico, si formasse terebene $C_{10}H_{16}$ inattivo sulla luce polarizzata, bollente a 160°. L'autore ha ora mostrato che questo corpo altro non è che un miscuglio di cimene col vero terebene.

Preparazione del terebene. L' essenza di terebentina bollente tra 156 e 160°, si tratta con 1/20 d'acido solforico; dopo 24 ore si separa lo strato galleggiante, si distilla raccogliendo sino a 250°, si lava il distillato con soda caustica e si secca; dopo una serie di cinque ad otto operazioni successive, si ottiene un liquido completamente inattivo. Dippiù bisogna notare che la distillazione è accompagnata da abbondante sviluppo di SO_2.

Dal prodotto così ottenuto l'autore potè, per mezzo di distillazioni frazionate, separare: 1° terebene bollente a 155-156°; 2° cimene (174-176°); 3° una sostanza canforata (circa 200°); 4° colofene (318-320°) e sostanze superiori al colofene e quasi solide.

Terebene. Il terebene puro è un liquido incoloro, mobile, non si solidifica a — 27°; è meno ossidabile del suo isomero il terebentene e bolle a 155-156° sotto la pressione di mm. 760. Il suo potere rotatorio è nullo.

Sopporta la temperatura di 300°, dando solo tracce di composti polimerici; trattato con acido cloridrico secco si rapprende in una massa cristallina formata di monocloridrato $C_{10}H_{16},HCl$ decomponibile con l' acqua in acido cloridrico ed in un canfene cristallizzato. Il sottocloridrato liquido $(C_{10}H_{16})_2HCl$, del quale si è ammessa l'esistenza, non si forma in nessun caso.

Trasformazione del terebene in polimeri. Trattando il terebene con acido solforico a 66 B. e distillando, oltre ad un pò di prodotto inalterato e a del cimene, passa colofene o di-terebene $(C_{20}H_{32})$ bollente a 318-320°.

Un altro polimero si forma facendo agire il tricloruro di antimonio sul terebene lavando con alcool assoluto la massa ispessita, e sciogliendo il residuo nell'etere. La sostanza solida quasi incolora che si ottiene per lo svaporamento dell'etere è il tetraterebene $C_{40}H_{64}$.

Trasformazione diretta del terebene in cimene. Questa trasformazione si opera per l' azione dell' acido solforico nel terebene. Distillando a più riprese il terebene con 1/20 di acido solforico si svolge abbondantemente acido solforoso, e si raccoglie cimene e colofene; però la maggior parte del terebene si trasforma in colofene.

L'autore ha studiato le proprietà del cimene che si ottiene nella preparazione del terebene, ed ha trovato che bolle a 174-176° (corretto); dippiù il solfocimenato baritico, nel quale lo ha trasformato, contenendo $2H_2O$ di cristallizzazione, conchiude che il sudetto cimene è identico con quello della canfora ed isomero con quello dall'essenza di cumino, e del quale il solfocimenato contiene, secondo Gerhardt e Cahours, H_2O.

Produzione della materia canforata. Le parti della preparazione del terebene, bollenti a 190-210°, lasciano depositare una sostanza canforata che, purificata, possiede tutti i caratteri esterni dalla canfora dalle laurinèes. L'autore non ha potuto analizzarla; però ne ha trovato il punto di fusione collocato a 169°, d'onde conchiude che questo corpo è identico o isomero con la canfora, la quale si fonde a 175°.

D. Tommasi e H. David—*Sopra una combinazione di acido picrico e d'anidride acetica;* p. 117-118.

Per l'azione dell'anidride acetica sull'acido picrico, si forma un composto della formola $C_6H_2 {(AzO_2)_3 \atop C_2H_3O} \Big\{ O$, che può considerarsi come picrato d'acetile. Per prepararlo si scalda in un apparecchio a riflusso per quattro ore, quattro parti d'anidride acetica con una di acido picrico, si tratta con acqua e si raccoglie la polvere cristallina bianca che si precipita per l'aggiunta di essa; si lava poscia rapidamente con acqua, si spreme alla pressa e si dissecca nel vuoto.

Il picrato d'acetile si fonde a 75-76°; a 120° comincia a scomporsi, e a 200° è totalmente scomposto. Si scioglie facilmente a caldo nell'etere, alcool, etere acetico e negli acidi solforico, nitrico e cloridrico.

Il picrato di acetile si colora dopo alcune ore di esposizione all'aria; l'acqua lo scompone più rapidamente e gli alcali lo sdoppiano subito in acidi acetico e picrico.

E. Grimaux—*Sopra una glicerina della serie aromatica;* p. 118-124.

L'autore, onde preparare questa glicerina, avrebbe voluto prendere come punto di partenza il derivato bromurato della trimetilbenzina $C_6H_3(CH_2Br)_3$; però per mancanza di trimetilbenzina ha cercato di ettenere la glicerina corrispondente alla propilbenzina, la quale è evidentemente isomera con quella derivata dal mesitilene.

Partendo dall'idea che l'alcool cinnamico o stirone, altro non è che alcool fenilallilico:

CH_2	$CH(C_6H_5)$
⁞⁞	⁞⁞
CH	CH
⁞	⁞
CH_2OH	CH_2OH
alcool allilico	*stirone*

fissò due atomi di bromo a quest'alcool fenilallilico, saponificò il bromuro, ed ottenne così la glicerina corrispondente, alla quale diede il nome di *sticerina*.

Sticerina dibromidrica $CH(C_6H_5)Br$---$CHBr$---CH_2OH. Si fa gocciolare il bromo diluito col cloroformio, in una soluzione di stirone nel cloroformio, e si abbandona il liquido alla evaporazione spontanea; così si ottiene una massa dura, cristallina che si purifica per compressione e per cristallizzazione lenta dall'etere.

La sticerina dibromidrica è in lamelle bianche fusibili a 74°; è insolubile nell'acqua, la quale, dopo un'ebollizione prolungata la saponifica; si scioglie nell'alcool e nell'etere.

Sticerina acetodibromidrica $CH(C_6H_5)Br$---$CHBr$---$CH_2OC_2H_3O$. Scaldando leggermente la dibromidrina con cloruro di acetile, si sviluppa acido cloridrico, ed il prodotto della reazione, svaporata a bagno maria, dà l'acetodibromidrina che si fa cristallizzare dall'etere.

É in prismi obliqui solubili nell'alcool ed etere, e fusibili a 85-86°.

Sticerina tribromidrica $CH(C_6H_5)Br$---$CHBr$---CH_2Br. Si ottiene distillando la dibromidrina con un grande eccesso di una soluzione concentrata di acido bromidrico, e coobando due o tre volte il liquido; essa passa nel recipiente col vapor d'acqua, e si purifica con una o due cristallizzazioni dal cloroformio.

Si prepara egualmente per l'azione del bromo sull'etere bromidrico dello stirone: a tal uopo si fa bollire la stiracina (etere cinnamico dello stirone) con acido bromidrico, con che si forma acido cinnamico ed etere bromidrico dello stirone, il quale, lavato, si scioglie nel cloroformio e si tratta con bromo. Per evaporazione del cloroformio si ottiene la tribromidrina che si purifica per cristallizzazione dal sudetto solvente.

Essa è in aghi brillanti fusibili a 124°, poco solubili nell'alcool e l'etere, e più nel cloroformio.

Sticerina clorodibromidrica $CH(C_6H_5)Br$---$CHBr$---CH_2Cl. Per l' azione prolungata dell'acido cloridrico bollente sulla stiracina, si ottiene una piccola quantità di etere cloridrico dello stirone, il quale trattato con bromo, dà la clorodibromidrina. Essa è molto solubile nel cloroformio e nell'etere bollente, poco nell'etere freddo; si fonde a 96°.5.

Sticerina triacetica. L'autore ha tentato pure di preparare la sticerina triacetica per l'azione dell'acetato di argento sull'acetodibromidrina disciolta nell'acido acetico; ha però ottenuto uno sciroppo incristallizzabile che non ha analizzato.

Sticerina (fenilglicerina) $CH(C_6H_5)OH$---$CHOH$---CH_2OH. Scaldando la sticerina dibromidrica in vasi aperti con acqua, (aggiungendovi acetato di argento per impedire l'azione dell' acido bromidrico che si forma) eliminando l'argento con l' H_2S e concentrando il liquido nel vuoto si ottiene una massa gommosa molto solubile nell'acqua e nell'alcool ed appena solubile nell'etere, che costituisce la sticerina. Essa non può distillarsi, e l'autore non avendola potuto avere in uno stato di sufficiente purezza per analizzarla, ne ha constatate le proprietà di alcool poliatamico, servendosi della reazione studiata da Tollens ed Henninger sulla glicerina, e da Henninger sull'eritrite: difatti ha trovato che distillando la sticerina con un eccesso di acido formico si forma acqua ed acido carbonico come per la glicerina, ma non ha potuto studiare il prodotto di riduzione che deve formarsi.

A. Stamm—*Nota sopra un processo di dosamento delle materie coloranti d' anilina, per mezzo dell'idrosolfito di sodio;* p. 124-127.

L'autore impiega lo stesso apparecchio del quale si servono Schützenberger e Risler pel dosamento dell' ossigeno sciolto nell' acqua, ed opera in una corrente di anidride carbonica, mantenendo all'ebollizione il liquido da analizzare.

Per analizzare un campione di una sostanza colorante d'anilina, se ne pesa 1 o 2 decigrammi, si scioglie in un litro d'acqua, e si paragona la quantità d'idrosolfito che deve impiegarsi per fare avvenire il completo decoloramento, con quello che si richiede operando sopra una soluzione di egual concentrazione della materia colorante pura.

L' autore ha trovato inoltre che una molecola di ciascuno dei differenti corpi, di cui la composizione è conosciuta, richiede per decolorarsi la stessa quantità d'idrosolfito di quella che ridurrebbe due molecole di solfato di rame ammoniacale; onde si può, conoscendo il volume d'idrosolfito assorbito da uno di questi corpi per scolorarsi, dedurne approssimativamente il peso molecolare.

E. Demarcay—*Sulle combinazioni del cloruro di titanio e degli eteri;* p. 127-133.

Il cloruro di titanio si combina agli eteri ossigenati come pure ai solfuri e i solfidrati alcoolici.

Con l'etere acetico dà questi composti:

$$(TiCl_4)_2C_4H_8O_2 \quad TiCl_4.C_4H_8O_2 \quad TiCl_4(C_4H_8O_2)_2.$$

Il primo si forma aggiungendo, in proporzione calcolata e goccia a goccia, l'etere acetico al cloruro di titanio. La massa si purifica per fusioni frazionate a bagno maria, e si ottiene così in piccoli cristalli gialli aggruppati a sfera.

L'acqua, l'alcool, l'aria umida e l'etere lo scompongono.

Il secondo composto si ottiene sciogliendo il primo nella quantità calcolata di etere acetico; esso ha le stesse proprietà del precedente.

Il terzo si ottiene egualmente dal secondo. Esso si scioglie in un piccolo eccesso di etere acetico, dal quale si deposita in lunghi e belli aghi.

Il cloruro di titanio dà con l' etere benzoico tre composti simili; la loro formazione è più facile ed essi sono più stabili e meglio cristallizzati.

Il butirato, valerato, caproato, angelato d'etile, valerato ed acetato di amile, benzoato di metile, danno risultati simili ai precedenti; gli eteri formati dagli acidi bi-

basici si comportano nell' istesso modo, ed i composti che ne risultano sono molto meno stabili.

I solfuri e solfidrati dei radicali alcoolici si comportano col cloruro di titanio della stessa maniera dell'etere normale; tutti i composti che ne risultano si collegano di un modo molto semplice alle combinazioni precedenti.

L' autore espone infine alcune idee sulla costituzione di tutti questi composti, e li considera come cloridrine analoghe alle cloridrine siliciche di Friedel, unite a cloruri di radicali acidi.

H.-E. Benrath—*Sopra uno smalto proprio alla fabbricazione del vetro di mussolina;* p. 133-135.

I vetri opachi sono di due specie: negli uni la opacità è data con uno strato di cristallo polveroso al piombo, e negli altri con uno strato sottile di smalto. Il primo processo è in generale preferito, ma lascia molto a desiderare.

I metodi per ottenere uno smalto non mancano; l 'autore ha esaminato un vetro mussolina, della fabbrica Pivont, che offre le qualità desiderabili. Dalle analisi da esso istituite su questo campione risulta che il prodotto che serve ad ottenere la opacità deve ottenersi senza dubbio da un miscuglio di:

Sabbia	100 parti
Litargirio	110 »
Cristallo	110 »
Borace anidro	25 »
Ossido di stagno	25 »

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCVII, p. 402.

F. Heuze—*Sulla fabbricazione della gelatina;* p. 135.

L' autore, allo scopo di ottenere la gelatina bianca partendo da prodotti inferiori, voleva purificare quella nera che si ha nella fabbricazione d' olio di piede di bue. Per ottenere quest'ultima si fanno digerire con l'acqua o vapor d'acqua sopra scaldato, sotto una pressione di 3 atmosfere, i piedi privati dalle ossa compatti e degli zoccoli; dopo tre ore di digestione e mezz'ora di riposo si separa l'olio soprastante e si concentra la soluzione ammoniacale di gelatina, la quale così ottenuta è nera.

L'autore non essendo riuscito a purificarla, ha modificato il processo di preparazione: egli invece di decantare tutto il liquido dopo tre ore, fa la decantazione in tre volte, di ora in ora onde diminuire l' azione del vapore sopra scaldato, ed aggiunge poscia al liquido carbon di legna e nero animale. Il prodotto che così si ottiene è una gelatina di perfetta qualità

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCVII p. 506.

Ch. Violette—*Memoria sulla costituzione degli zuccheri bruti di terzo getto; apprezzamento del metodo commerciale d'incenerimento di questi prodotti;* p. 136.

Dall'analisi di diversi campioni di zuccheri di terzo getto e delle loro ceneri, l'autore tira le conclusioni seguenti:

1° I zuccheri di terzo getto del nord della Francia contengono, oltre lo zucchero e le materie terrose, i principii minerali ed organici delle melasse d' onde provengono.

2° Le melasse eccezionalmente ricche di cloruro di potassio possono, in certe condizioni, dare zuccheri di terza cristallizzazione, di composizione differente da quella dello zucchero ordinario di terzo getto. Questi zuccheri possono contenere specialmente sucrato di cloruro di potassio.

3° Il metodo d'incenerimento degli zuccheri con aggiunzione d'acido solforico generalmente adoperato oggigiorno, dà un peso di ceneri superiore al peso delle ceneri reali. La differenza è tanto più grande quanto più le ceneri sono ricche di sali sodici e di carbonati alcalini.

4. Le ceneri di zuccheri bruti di terzo getto del nord rappresentano sensibilmente i tre quarti del peso dei sali esistenti in questi zuccheri.

Il campione medio degli zuccheri del nord ha dato 3,78 0/0 di ceneri solfatate, di cui i 9/10 rappresentano, secondo gli usi commerciali, le ceneri reali cioè 3,41 0/0. L'incenerimento diretto avendo dato 3,118 0/0 di ceneri, si vede che la differenza è di 0,30 0/0.

Comptes rendus, t. LXXVI, p. 642.

Colla idrofuga. p. 137.

Il bicromato di potassa ha la proprietà di rendere insolubili, sotto l'influenza della luce, certe sostanze organiche come la gomma, la glicerina, la gelatina, ecc.

Per avere la colla idrofuga si prepara una soluzione concentrata di bicromato potassico che si conserva nell'oscurità, e se ne aggiunge un poco alla gelatina bollita. Gli oggetti collati con questa gelatina possono dopo qualche tempo esser lavati senza inconveniente con l'acqua fredda o bollente.

Dingler's polytecnisches Journal, t. CCVII, p. 428.

J. Stinde — *Preparazione di carta pergamena*, p. 137.

Questa carta è preparata con gelatina e cromato potassico secondo il processo precedente; serve alla confezione dei salsiccioni ai piselli usati nell'armata tedesca.

Dingler's polytecnisches Journal, t. CCVII, p. 428.

Perfezionamenti nella fotolitografia. p. 137-138.

Il processo ordinario per trasportare un' immagine fotografica nella pietra consiste nel produrre una immagine positiva su carta preparata con gelatina e bicromato potassico; dopo l'insolazione si ricopre il tutto con inchiostro grasso, si lava con acqua calda per levare la gelatina inalterata non modificata e si trasporta, l'immagine che resta, sulla pietra.

Le immagini così ottenute non sono nette, poichè l'acqua calda produce un gonfiamento nella gelatina. Paul ha evitato questo inconveniente sostituendo l'albumina alla gelatina. *Photographische Mittheilungen* 1873, p. 284.

P. Schützenberger e Ch. Risler — *Memoria sull'impiego dell'idrosolfito di sodio come mezzo di titolare l'ossigeno e i suoi composti, e sopra alcuni nuovi fatti concernenti l'ossigeno*, p. 145-159.

Il processo altra volta descritto dagli autori pel dosamento dell'ossigeno disciolto, li ha condotto alla conoscenza di alcune proprietà dell'ossigeno; essi hanno inoltre perfezionato il loro metodo.

Il dosamento si fa in un fiasco a tre tubulature dall'una delle quali si fa arrivare idrogeno; all'altra tubulatura estrema è adattato un turacciolo a due fori pei quali entrano un imbuto a rubinetto, che va sino al fondo della boccia, ed un tubo per l'uscita dell'idrogeno. Finalmente pei due fori di un turacciolo fissato nella tubulatura media, entrano le estremità affilate di due burette di Mohr delle quali una contiene una soluzione titolata di carminio d'indaco e l'altra l'idrosolfito.

Idrosolfito. Si diluisce con cinque litri d'acqua, dopo mezz'ora, il prodotto sulla reazione di 100 grammi di bisolfito sodico a 30 B sopra pezzetti di zinco, e vi si aggiungono poscia 50 a 100 grammi d'un latte di calce contenente 200 grammi di calce viva per litro; si agita, si decanta il liquido limpido, e si conserva in fiaschi ben turati.

Soluzione ammoniacale di rame. Si sciolgono gr. 4,46 di solfato di rame puro e cristallizato nell'acqua, si aggiunge un eccesso di ammoniaca e si diluisce ad un litro.

Indaco. Si sciolgono 100 grammi di carminio d'indaco in pasta in dieci litri di acqua e si titola questa soluzione con cura. È necessario inoltre, come vedremo, di preparare un'altra soluzione d'indaco non titolata sciogliendo circa 200 grammi di carminio in 10 litri d'acqua.

Operazioni. In un piccolo fiasco a tre colli e portante una buretta mobile, si introducono 50cc. della soluzione d'indaco a titolare, e poscia tanto idrosolfito sino a che divenga giallo chiaro. Il rapporto tra i volumi dell'idrosolfito e dell'indaco

deve essere di circa un volume del primo per 10 del secondo. Si titola poscia la soluzione ammoniacale di rame (della quale 10cc. equivalgono 1cc. di ossigeno) introducendone 25cc. nello stesso piccolo flasco, ed aggiungendovi l'idrosolfito sino a che il liquido sia scolorato e trasparente come l'acqua. Uno o due goccie di più di idrosolfito, vi producono una tinta gialla chiara, che indica la riduzione dell' ossido ramoso.

Avuti questi risultati è facile calcolare a quanto, in centimetri cubici, di ossigeno equivale 1cc. di soluzione d'indaco, del quale del resto bisogna servirsi di preferenza per titolare gli idrosolfiti che si impiegáno.

Dopo ciò se si tratta di dosare l' ossigeno sciolto in un' acqua, si comincia con scacciare l'aria, poscia si titola l' idrosolfito lasciando colare nel flasco 20 o 40cc. d'indaco titolato e portandolo al giallo con l'idrosolfito; poscia si introduce nel vase, per mezzo dell'imbuto a robinetto, 50 o 100cc. dell'acqua da analizzare (con che tutto il liquido prende un colorito bleu) e si fa gocciolare tanto riduttore sino a che il colorito sia diventato giallo chiaro: conoscendo la quantità d'idrosolfito che richiede una data quantità d'indaco, si potrà calcolare a quanto di questa tintura equivale l'idrosolfito impiegato nell' analisi fatta; moltiplicando questo numero pel valore in ossigeno di 1cc. di soluzione d'indaco, si ottiene la quantità del gas contenuto nell'acqua in analisi.

Dosamento dell'ossigeno del sangue. I preliminari di questa operazione sono gli stessi che per l'acqua; però bisogna aggiungere al liquido del flasco 50cc. d'acqua di caolino al 10 0/0. Il caolino permette di discernere meglio il punto di colorazione dell'indaco in presenza della materia colorante del sangue.

Gli autori infine fanno osservare una importante proprietà dell'ossigeno: la mettà solo di esso va a fissarsi sul corpo riduttore, e l'altra rimane inerte nel liquido. Da una lunga serie di esperienze dirette in questo senso, essi arrivano alla conclusione che:

« Certi riduttori, anche potentissimi, come l'idrosolfito di sodio, l'ossido ramoso ammoniacale, la soluzione di carminio d'indaco scolorato con l'drosolfito, *quando essa è acida*, messi in presenza dell'ossigeno sciolto nell'acqua, operano una divisione esatta dell'ossigeno in due mettà: l'una si fissa sul riduttore e l'ossida dando quel solfito, ossido ramico, bleu d'indaco; l'altra resta nel liquido sotto una forma inattiva, in presenza d' un eccesso di riduttore ma può divenire nuovamente attiva in presenza di altri riduttori. o anche dei primi, se si cangiano le condizioni di temperatura o di neutralità del mezzo.

Sotto quale forma l' ossigeno inattivo, non utilizzato, esiste nel liquido? L' idea la più semplice, la più conforme ai fatti conosciuti e ad alcune esperienze di Schönbein è che si produca dell'acqua ossigenata.

Invero gli autori non potessero constatare nel liquido d'acqua ossigenata, sia per la piccola dose di essa, sia perchè si oppongano a ciò i prodotti di ossidazione dei riduttori; essi hanno però dedotto la formazione di questo corpo, fondandosi sopra prove indirette.

Altri fatti importanti, che gli autori hanno potuto osservare con l' aiuto del loro metodo di analisi sopra descritto sono che il fosforo immerso nell'acqua aerata non assorbe nell'oscurità, traccia dell'ossigeno che si trova in essa disciolto, mentre che alla luce diffusa o diretta ne assorbe la mettà; dippiù lo zinco in polvere o in pezzetti agitati con l'acqua aerata, toglie rapidamente ad essa, la totalità dell' ossigeno.

Del resto, pei dettagli delle esperienze, rimandiamo alla memoria originale.

Quinquaud—*Nuove esperienze relative alla respirazione dei pesci;* p. 159-161.

Dalle sue ricerche l'autore conclude:

1° La quantità d'ossigeno assorbita è proporzionale al tempo.

2° Le potenze relative del lavoro respiratorio diminuisce con l'aumento del peso.

3° La specie sembra non avere che una leggera influenza sull'attività respiratoria.

4° Pei pesci il cui peso è inferiore a 500 grammi, l' attività respiratoria è più grande.

5° I carpioni di 500 gr. a 1 chilogramma respirano da sette a nove volte meno dell' uomo per lo stesso tempo e per la stessa unità di peso della materia vivente; le tinche che pesano più di 500 gr. hanno un'attività respiratoria nove volte minore di quella dell'uomo.

L'attività della respirazione è ancor più grande presso gli avanotti: così una trinca di 142 gr. respira quattro volte e mezzo meno dell'uomo; un carpione di 28 gr. respira due volte soltanto meno dell' uomo. Quì il rendimento del lavoro respiratorio è dunque considerevole.

6° Si sa che nei mammiferi, i neonati resistono piu degli adulti all'asfissia. Presso i pesci sembra che succeda il contrario. La resistenza all'asfissia varia singolarmente colla specie.

7° La respirazione cutanea dei pesci è debolissima.

8° Il traumatismo, le commozioni e i colpi sulla testa, diminuiscono l'attività respiratoria.

9° Il toglimento della vescica notatoja produce una diminuzione nell'attività respiratoria per uno o due giorni.

10° Facendo respirare a cinque riprese carpioni dello stesso peso nell'aria umida e nella secca, soccombono presso a poco contemporaneamente dopo tre ore.

11° Le tinche di 140 a 300 grammi, messe nel vuoto barometrico, cessarono d'avere movimenti dopo 12 a 15 minuti.

12° I pesci muojono rapidamente nell' acqua carica di acido carbonico e contenente anche molto ossigeno.

L'acido solfidrico e l'ossido di carbonio, uccidono questi animali molto presto.

Il dosamento dell' ossigeno è stato fatto col processo di Schutzenberger e Risler, descritti a pag. 84.

J. Stingl — *Ricerche sulla grafite;* p. 163-165.

Per preparare l'acido grafitico bisogna cominciare a sbarazzare la grafite dalle sostanze minerali, per mezzo di replicati trattamenti con un alcali in fusione, con acqua regia e con acido fluoridrico; con tutto ciò è difficile levare tutta la silice in alcune grafiti lamellari.

L' acido grafitico preparato col metodo di Brodie e di Gottschalk per mezzo della grafite di Stiria o di Boemia è una polvere amorfa gialla, e quello preparato dalla grafite di Ceylan o di Passau, o di quella che si deposita alla superficie della soda bruta, durante la sua fusione, è in lamelle cristalline microscopiche. Inoltre i prodotti neri ottenuti dalla decomposizione col calore di questi acidi grafitici, hanno proprietà coloranti differenti, proprietà che s' incontrano anche diverse nelle grafiti istesse.

Deutsche chemische Geselschaft, t. VI, p. 391.

I. Kupferschlaeger — *Dosamento dell'acido carbonico;* p. 172-173.

Si prepara una soluzione baritica ammoniacale, sciogliendo 55 grammi di cloruro baritico in 1 litro d'acqua bollita, vi si aggiungono 66 c.c. d' ammoniaca caustica e si filtra al momento di servirsene.

Nel caso d'un acqua minerale, per esempio, si introducono 200 c.c. di quest'ultima in un pallone di 275 c.c. e si finisce di riempirlo con la soluzione baritica; dopo alcuni giorni di riposo si filtra, e si scompone il carbonato di bario con acido cloridrico, raccogliendo l' acido carbonico in una base pesata precedentemente. Alla fine si fa passare nell'apparecchio; per mezzo d'un aspiratore, una corrente d'aria privata d'acido carbonico. *Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liége*, 2ª serie, t. V.

E. Thorpe — *Sopra un metodo di dosamenti dell'acido nitrico*; p. 173.

La coppia zinco-rame di Gladstone e Tribe (V. Gazz. chim, t. III. p. 351) scompone completamente i nitrati producendo ammoniaca, la quale può essere dosata allo stato di cloroplatinato.

Il solo azotato ammonico dà risultati dubbii.

La stessa coppia scompone anche i clorati e i jodati.

Chemical News, t. XXVII, p. 129.

J. B. Hannay — *Sul dosamento del mercurio*, p. 174.

L'autore propone due nuovi metodi di dosamento del mercurio: l'uno è volumetrico ed è fondato sulla proprietà che ha il cianuro potassico di sciogliere il precipitato formato dall'ammoniaca nel bicloruro di mercurio. L'altro metodo riposa sull'elettrolisi del solfato di mercurio in una capsula di platino; si pesa il mercurio metallico depositatosi. *Chemical News*, t. XXVII, p. 129.

G. Kustel—*Ricerca del tellurio e dello zolfo nei minerali*, p. 174-175.

Per ricercare il tellurio nei minerali che lo contengono allo stato di tellurio d'oro si polverizza il minerale e si mette in una capsula con un poco d'acqua di mercurio; se il minerale contiene tellurio, il liquido deve colorarsi in violetto per l'aggiunzione di un poco d'amalgama di sodio, e se contiene zolfo, lo stesso liquido deve annerire una lamina di argento. *Chemical News*, t. XXVII, p. 129.

F. Stolba—*Sopra una reazione dell'acido telluroso*, p. 175.

La soluzione di acido telluroso, addizionata d'un eccesso d'alcali, è ridotta dal glucoso; se la soluzione è diluita ed il glucoso in grande eccesso, la totalità del tellurio si deposita sotto forma d'una polvere nera.

L'acido selenioso sembra che non subisca riduzione.

Zeitscrift für analytische Chemie, t. XI, p. 437.

Wolcott Gibbs— *Dosamento del cromo e sua separazione dell'uranio*, p. 175-176.

La precipitazione dell'acido cromico allo stato di cromato di piombo, è difettosa, poichè una parte di questo passa sempre attraverso il filtro; il meglio è di precipitarlo all'ebollizione, dopo aggiunzione di alcool, con acetato baritico, e di calcinare il precipitato lavato.

Per la separazione del cromo dall'uranio, Rose raccomanda di precipitare l'acido con nitrato mercuroso: l'autore consiglia di fare questa precipitazione a caldo con che il precipitato è cristallino, e può meglio raccogliersi. Se però nel liquido ci è cloro, acido solforico, lo si fa bollire con soda caustica, si raccoglie il precipitato di uranito sodico lo si ridiscioglie in acido cloridrico e si dosa nella maniera ordinaria. Il cromo può essere pure dosato coi metodi ordinari, trovandosi esso nel liquido allo stato di CrO_4Na_2.

Se la soluzione contiene ossido di cromo ed ossido di uranio, la si fa bollire con soda, vi si aggiunge acqua di bromo per trasformare l'ossido di cromo in cromato sodico, e si raccoglie l'uranito sodico, che trovasi mescolato con un po' di cromato di uranio, da questo precipitato si separa l'acido cromico ridisciogliendolo nell'acido nitrico diluito e precipitando con nitrato mercuroso.

Silliman's American Journal, (3), t. V, p. 110.

P. Hart—*Saggio di minerali di stagno*, p. 176.

Si aggiunge un peso conosciuto del minerale o cianuro potassico fuso, si tratta poscia la massa con acqua e si sciolgono lo stagno ed il ferro ridotto in acido cloridrico; si aggiunge zinco alla soluzione per precipitare lo stagno il quale si ridiscioglie in HCl e si titola con una soluzione di bicromato potassico in presenza di joduro potassico ed amido. *Chemical News*, t. XXVII, p. 183.

J. W. Gatehouse — *Ricerca dell'arsenico*, p. 176-177.

Al liquido da esaminare, messo in un lungo tubo di saggio, si aggiunge un pezzettino di soda caustica ed una lamina di alluminio, ricoprendo poscia il tubo con una carta imbevuta di nitrato di argento: questa si colora in nero se nel liquido ci è arsenico, e non subisce alterazione nel caso della presenza dell'antimonio. Inoltre il liquido si colora in bruno, depositandosi anche sulle pareti del tubo uno strato metallico, nel caso di una gran quantità di arsenico; e si forma solo un precipitato nero nel caso dell'antimonio. *Chemical News*, t. XXVII, p. 139.

A. Kitchin — *Dosamento dell'acido fosforico allo stato di fosfato di uranio*, p. 177-178.

Questo processo è tanto esatto quanto quello ordinariamente usato: il fosfato d'uranio essendo insolubile in un miscuglio d'acetato d'ammonio e d'acido acetico, si aggiunge al fosfato da dosare ammoniaca, acido acetico sino a reazione acida e poscia acetato o nitrato di uranio. Si lava il precipitato con acqua bollente, s' incenerisce, si aggiunge acido nitrico e si calcina nuovamente.

Chemical News, t. XXVII, p. 199.

Wolcott Gibbs — *Sul dosamento del cobalto*, p. 178.

La grande stabilità del cobalticianuro potassico $Co_2Cy_{12}K_6$, permette di separare sotto questa forma il cobalto da parecchi altri metalli.

Dopo averlo precipitato in soluzione bollente con nitrato mercuroso, l' autore fa bollire il miscuglio con ossido mercurico per levare ogni traccia d'acido azotico libero. Il cobalticianuro di mercurio s'ottiene così sotto forma d' un precipitato cristallino facile a lavare. *Silliman's American Journal*, (3) t. V, p. 115.

T.-T. Morrell — *Determinazione dello zolfo nel ferro e nell'acciajo*, p. 178.

Ordinariamente si scioglie il ferro nell'acido cloridrico o solforico, e si raccoglie l'idrogeno solforato che si sviluppa nella soluzione d'un metallo precipitabile da questo gas. L'autore lo raccoglie in una soluzione ammoniacale di ossido o di solfato di cadmio, la quale è precipitata dall'H_2S, ma non dall'idrogeno fosforato che potrebbe prodursi. *American Chemist*, t. III, p. 180.

H. Hager — *Ricerca dell'arsenico nelle carte tinte*, p. 178-179.

L'autore imbeve le carte d'una soluzione di nitro nell'acqua ed alcool, la brucia sopra un piatto, fa bollire le ceneri con acqua ed un po' di potassa, acidifica con acido solforico ed addiziona di permanganato, sino a colorazione persistente a caldo, il liquido filtrato, ed introduce il liquido rifiltrato in un pallone con un po' di zinco ed acido solforico: se vi è arsenico, il gas che si sviluppa deve annerire una carta imbevuta di nitrato di argento, mentre che con un'altra carta ad acetato di piombo si constata l'assenza di H_2S. *Chemisches Centralblat*, t. IV, p. 285.

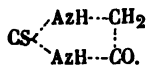
Sul dosamento dello zucchero col metodo di Knop, p, 180.

L'autore modifica il processo del dosamento del glucoso col cianuro di mercurio alcalino, aggiungendo ad una quantità conosciuta di soluzione bollente di cianuro, un volume determinato della soluzione di glucoso, e dosando, con una soluzione titolata di nitrato di argento, il cianuro potassico formatosi. La soluzione alcalina di cianuro mercurico, contenendo però una certa quantità di cianuro potassico, si bisogna determinarlo preventivamente.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI, p. 440.

J. Volhard — *Sulla glicolilsolfurea*, p. 182-183.

Maly aveva osservato che per l'azione dell' acido monocloracetico sulla urea solfurata, si forma cloracetilsolfurea, la quale, sotto l'influenza dell'ammoniaca,si trasforma in glicolisolfura o solfidantoina:

$$CS\begin{cases} AzH-CH_2 \\ AzH-CO. \end{cases}$$

L'autore ha pure ottenuto questo corpo, ma la prima reazione gli ha dato direttamente d'isomero della cloracetilsolfurea, il *cloridrato di glicolisolfurea*, che cristallizza in prismi. La solfurea glicolica è messa in libertà per l'azione di un alcali sulla soluzione del cloridrato, e cristallizza, pel raffreddamento della sua soluzione acquosa o alcoolica, in lunghi aghi brillanti.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXVI, p. 383.

J.-J. Renesse — *Sull'essenza dei semi di pastinaca (Pastinaca sativa L.)*, p. 193-199.

La più gran parte di questa essenza bolle a 244-245°; si hanno inoltre una porzione passante prima ed una dopo, le quali sono in piccola quantità per potere essere studiate.

La porzione bollente a 244-245° è butirata d'ottile, del quale l'autore, per saponi-

ficazione con potassa, ha ottenuto l'alcool ottilico bollente a 190-197° (tutta la colonna nel vapore), identico all'alcool normale che Zincke ha trovato nei semi d'Heracleum spondylium.

L'autore cominciò a studiare le ammoniache composte derivate da quest' alcool, anzi, dal prodotto dell'azione del joduro d'ottile sull' ammoniaca alcoolica, isolò la monoottilamina, che dà con l'acqua un idrato cristallizzato, e la diottilamina.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXVI, p. 80.

E. Schulze — *Sulla composizione del sudiciume della lana*, p. 201-202.

L'autore, oltre alla colesterina, aveva constatato nel sudiciume della lana, la presenza di un nuovo alcool (V. Gazz. chim. t. III, p. 338).

Questo alcool è isomero della colesterina e lo ha chiamato isocolesterina $C_{26}H_{43}OH$. Esso si deposita dall'etere o dall'acetone in fini aghi trasparenti, fusibili a 137-138°.

Il *benzoato d'isocolesterina* è poco solubile nell'alcool bollente, più nell'acetone bollente e nell'etere, dal quale si deposita sotto forma di una polvere cristallina.

L'*acetato d'isocolesterina* si ottiene scaldando l'isocolesterina con cloruro d'acetile; è solubile nell'alcool e incristallizzabile.

Per l'azione del percloruro di fosforo nell'isocolesterina si ha una massa brunastra che trattata con acqua lascia il cloruro $C_{26}H_{43}Cl$.

L'autore opina che il sudiciume della lana contenga ancora un altro alcool meno ricco di carbonio, ma in quantità piccolissima.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI, p. 251.

J. Stenhouse — *Sopra alcuni derivati clorurati dell'orcina*, p. 203-204.

Ipoclorito di pentaclororcina. Questa sostanza, anteriormente descrita dall'autore V. Gazz. chim. t. II, p. 485), può ottenersi direttamente trattando la pentaclororcina con ipoclorito di calcio, con che si formerà probabilmente il composto $(C_7H_3Cl_5O)_2CaCl_2O_2$, e poscia con un acido.

Azione dell'ammoniaca. Per l'azione dell'ammoniaca concentrata sull' ipoclorito di pentacloroorcina, si ha leggero odore di cloroformio, ed una sostanza in aghi setacei, fusibili a 187°, che l'autore crede che sia l'amidotriclorofenol.

Azione dell'anilina. Per l'azione dell'anilina sulla soluzione benzinica dell'ipoclorito di pentacloroorcina, si depositano alla lunga aghi incolori, differenti da quelli ottenuti per l'azione dell'ammoniaca.

Azione dell'ipoclorito di calcio sull'orcina, in presenza di acido acetico. Se nella preparazione dell'ipoclorito di pentacloroorcina, si sostituisce all'acido cloridrico l'acido acetico, non si ha precipitato; però dopo 5 o 6 giorni si trova, sulle pareti del vase, una sostanza in cristalli incolori, fusibili a 130° della formola $C_8Cl_4H_4O_3$.

Azione dell'acido solforico sull'ipoclorito di pentacloroorcina. Per l'azione dell'acido a caldo si forma un gas che sarà probabilmente fosgene; l'acqua precipita un composto oleoso che si solidifica dopo qualche tempo, e immediatamente per l'azione d'un alcali. *Chemical News*, t. XXVII, p. 138.

A.-W. Hofmann — *Sui derivati violetti della rosanilina*, p. 206-207.

F. Hobrecker facendo agire un miscuglio di cloruro di benzile e joduro di metile sopra una soluzione alcoolica di rosanilina, ha ottenuto una sostanza violetta ben cristallizzata della formola $C_{42}H_{40}Az_3I=C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3O_{33}.CH_3I$.

Per dosare il jodio in questa sostanza bisogna farlo col metodo Carius scaldando almeno a 300°. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 263.

R. Fittig ed E. Ostermayer — *Sul fenantrene*, p. 216-217.

In una precedente memoria (V. Gazz, chim. t. III, p. 54) gli autori avevano pubblicato le loro ricerche su quest'isomero dell'antracene; noi qui accenneremo i fatti ancora non pubblicati.

L'acido difenico, prodotto di ossidazione del fenoantrachinone, deve esser considerato come un acido difenildicarbonico.

Il *sale di argento* $C_{14}H_8O_4Ag_2$ è un precipitato bianco.

Il *sale di bario* $C_{14}H_8O_4Ba+4H_2O$ è molto solubile nell'acqua.

Il *sale di calcio* $C_{14}H_8O_4Ca+2^1/_2H_2O$ è in cristalli confusi.

Il *sale di magnesio* contiene $4H_2O$ ed è molto solubile.

L'acido difenilmonocarbossilico o fenilbenzoico $C_{13}H_{10}O_2$, prodotto dalla fissazione degli elementi dell'acqua sul difenilenacetone, forma cristalli incolori, fusibili a 110-111°. Il sale di calcio contiene $(C_{13}H_9O_2)_2Ca+2H_2O$.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXVI, p. 361.

F.-A. Harsten — *Influenza delle stagioni sui principii contenuti nelle piante*, p. 219.

La stagione non è senza influenza sulla estrazione di certi principii; infatti l'autore non è potuto riuscire ad estrarre nell'autunno, la crisofilla dall'olmo e dal *Mercurialis perennis;* inoltre ha estratto dall'*Isopyrum thalictroides*, all'epoca della fioritura, due alcaloidi l'uno amorfo l'altro cristallizzabile, e in autunno il primo si trova più abbondantemente nella radice, ed il secondo è completamente scomparso.

Chemisches Centralblatt, t. IV, p. 205.

A. Muntz — *Sopra una sostanza zuccherina contenuta nei funghi*, p. 219 220.

Braconnot avea estratto mannite da un fungo. L'autore ha esaminato un gran numero di funghi dai quali non ha potuto ottenere mannite, ma invece un'altra sostanza che ha tutte le proprietà del trealoso trovato da Berthelot in una manna d'oriente.

L'autore crede inoltre di aver dimostrato che il trealoso sia identico al micoso estratto da Mitscherlich dalla segala cornuta.

Comptes rendus, t. LXXVI, p. 649.

F.-A. Harsten — *Sulla purificazione della clorofilla*, p. 221-222.

L'autore ha operato sulla clorofilla dell'*Hedera helix*: si forma una pappa delle foglie con l'alcool a 55, e si tratta il residuo secco con benzina, la quale, distillata, lascia un residuo bruno. Si fa bollire con soda, e si precipita, dal liquido filtrato, il sapone grasso ed il sapone di clorofilla, per mezzo di cloruro o nitrato sodico; si lava questo miscuglio, si scioglie in acqua, vi si aggiunge solfato di rame, si fa bollire con alcool la polvere che si ottiene (la quale contiene il sapone di rame e il clorofillato di rame) si lava con etere e con benzina, e si scompone finalmente il clorofillato di rame residuo, con l'idrogeno solforato in presenza di alcool.

La clorofilla così ottenuta è in granelli fragili d'un verde quasi nero, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool e nell'acido cloridrico, ed esenti di sostanza grassa.

Chemisches Centralblatt t. IV, p. 206.

Sopra un'alterazione della ghisa provocata da un'acqua solforosa, p. 222.

L'autore, avendo esaminato alcuni tubi di ghisa che da 12 anni erano sotterrati e servivano al passaggio di acqua minerale solforosa, ha trovato che la frattura di essi presentava tre strati dei quali l'interno era formato d'idrato ferrico, l'esterno di ghisa inalterata, ed il medio aveva una struttura lamellare cristallina, e conteneva più grafite dell'esterno. *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCVIII p. 132.

Orsat — *Apparecchio per analizzare miscugli di gas*, p. 222 224.

Quest'apparecchio, il quale permette di analizzare in poco tempo (tre minuti) il miscuglio dei gas che si producono nelle operazioni industriali, è fondato sull'impiego di reattivi in soluzione capaci di assorbire i gas che entrano nel miscuglio.

Per mezzo di un aspiratore si fanno arrivare 100cc. di miscuglio in una campana graduata; da essa si passa in un'altra campana contenente soluzione di potassa, la quale assorbe l'acido carbonico, e si nota la diminuzione di volume; poscia in un'altra campana contenente cloridrato d'ammoniaca ammoniacale e rame, e dalla diminuzione di volume si deduce la quantità complessiva di ossido di carbonio e di ossigeno assorbiti. Ciò che resta è azoto, se si opera sui prodotti di una combustione.

Per sapere da questi dati la quantità di ossido di carbonio formatosi, basta osser-

vare che dalla quantità dall'azoto si può dedurre la quantità di ossigeno che lo accompagnava, e che servì a produrre la combustione; inoltre conoscendo che un volume di ossigeno dà un sol volume di CO_2 e due volumi di CO, così la differenza tra il volume dei tre gas: ossigeno ossido di carbonio, ed anidride carbonica, col volume iniziale dell'ossigeno, rappresenta mettà dell'ossido di carbonio prodottosi.

Coll'impiego di reattivi convenevoli si assorbe il cloro e l'acido solforoso.

Société des ingénieurs civils, 26 maggio 1873.

Colore d'impressione economico ai colori d'anilina per cotone. p. 224 225.

Si prepara una soluzione di colla di gelatina (50 grammi di gelatina per litro d'aqua), vi si aggiunge bicromato sino a coloramento giallo paglia, poscia il colore d'anilina e s'ispessisce all'amido, o alla destrina.

Dopo l'impressione si espone la stoffa alla luce onde rendere insolubile la gelatina.

Moniteur de la Teinture, 5 aprile 1873.

Sapone ammoniacale pel digrassamento della lana. p. 225.

Ashart utilizza l'urina putrefatta per le preparazione di questo sapone; neutralizza l'urina putrefatta, aggiunge il liquido neutralizzato ad una soluzione di un sapone a base di soda o potassa sino a che il coaugulo non galleggia più sul miscuglio. Separa questo coagulo, il quale non è altro che il sapone ammoniacale, lo fa gocciolare, e, quando deve impiegarlo, lo scioglie in una soluzione acquosa di 1 o 2 0/0 di carbonato sodico, nella quale è molto solubile.

Moniteur de la Teinture, 20 aprile 1873.

Verde d'anilina sopra paglia. p. 226.

Si passa la paglia, per dieci minuti, nell' acqua bollente, e si lascia raffreddare in essa; indi si mette in una soluzione di 30 grammi di cloruro di calce e 30 gr. di carbonato sodico cristallizzato in 10 litri d'acqua, poscia in acqua acidificata con HCl, e finalmente in un bagno, scaldato a 40°, prepeparato con una soluzione limpida di verde al jodio addizionata di un po' di acido picrico. *Reimann's Faerberzeitung*, 1872 n° 46.

Tintura di cotone in bleu d'indaco, senza indaco. p. 226 227.

Si fa bollire 25 chilogrammi di cotone con soda, si lava e si secca. Si fa bollire, d'altra parte, 2 chilogrammi d'amido con 13 litri d'acqua, e dopo raffreddamento vi si aggiungono 600 gr. di clorato potassico, 600 gr. di cloruro di rame e 1200 gr. di cloridrato d' anilina, rimescolando bene. Si possono anche aggiungere alla colla precedente 600 gr. di cloruro di rame e kilogr. 4,500 d'anilina.

Si prendono 9 litri di questo miscuglio e vi si passa 5 a 6 volte 1 chilogrammo di cotone; si sopraggiunge 1/2 litro di miscuglio per passare un secondo chilogrammo di cotone, e così di seguito, sino ad utilizzazione di tutto il bagno.

Si sottomette in seguito il cotone all'ossidazione, esponendolo in una stufa mantenuta a 30° R. per l'introduzione di tempo in tempo di un getto di vapore d'acqua. Dopo 20 a 30 ore il cotone è divenuto bleu nero. Lo si porta in seguito al bagno maria, lo si lava per levare l' amido, vi si dà un trattamento con acido solforico diluito e poscia con soda a 2 o 3 B.

Si ottiene così un bel bleu nero; per ottenere un bleu grossolano si diminuisce d'un terzo la proporzione d'anilina e di cloruro di rame o di cloridrato d'anilina e clorato potassico. *Reimann's Faerberzeitung*, 1873 n. 1 e 2.

E. Braus — *Applicazione del bleu Nicholson alla tintura della stoffa*, p. 227.

Non si era sin ora potuto applicare il bleu alcalino alla tintura della stoffa, perchè esso non resiste all'azione della follatura. L'autore evita questo inconveniente, aggiungendo un po' di solfato di zinco al secondo bagno acido.

Reimann's Faeberzeitung 1873, n° 9.

Bleu alcalino sopra cotone. p. 227.

Si mordenzano 5 chilogrammi di cotone in un bagno di 192 gr. di tannino, 16 gr. di sale di stagno e 16 gr. di solfato di rame. Dopo gocciolamento si passa in un bagno,

fatto a caldo, di 32 gr. di bleu alcalino, si fa gocciolare e si passa in un bagno freddo d'acido solforico diluitissimo. *Reimann's Faerberzeitung*, 1873, n° 7.

F.-A. Harsten — *Sul rosso di thamus*, p. 227 228.

La materia colorante contenuta nelle coccole del thamus è di una stabilità rimarchevole. Per isolarla ed ottenerla cristallizzata si fa bollire il succo delle coccole, con che l'albumina si coagula trasportando la materia colorante. Si tratta il coagulo secco con benzina, la quale, per l'evaporazione, lascia depositare la materia colorante in prismi appiattiti.

La si purifica per ebollizione con potassa e ricristallizzazione dalla benzina.

Il rosso del thamus è insolubile nell'acqua, solubile nella benzina alcool ed etere; non è attaccato nè dall'acido nitrico nè dal cloridrico all'ebollizione, ma l'acido solforico lo scioglie con colorazione indaco. *Chemisches Centralblatt*, t. IV, p. 204.

Lorin — *Azione reciproca dell'acido ossalico e degli alcoli poliatomici propriamente detti.—Applicazione alla preparazione industriale dell'acido formico*, p. 241-244.

I. *Azione dell'acido ossalico sugli alcooli poliatomici.*

In una nota precedente l'autore avea indicato i principali fenomeni prodotti per l'azione reciproca della glicerina e dell'acido ossalico. Facendo agire lo stesso acido sul glicol ordinario, sul glicol ottilico, e sopra certe sostanze, la funzione chimica delle quali è quella di alcooli propriamente detti, come l'eritrite, la mannite, la dulcite e la quercite, l'autore è arrivato a risultati identici a quelli ottenuti colla glicerina:

1° Sin dalla prima aggiunta d'un equivalente d' acido ossalico ordinario, l'acido formico è quasi interamente fissato sull'equivalente dell'alcool poliatomico.

2° Le proprietà fisiche dell'alcool esercitano un'influenza sulla stabilità dell'acido ossalico.

3° L'acqua esercita anche un'influenza preponderante: quella che è dovuta alla generazione della formina, ed anche l'acqua di cristallizzazione dell'acido ossalico.

4° Il biidrato di essenza di terebentina non reagisce sull'acido ossalico, ma solamente si decompone in acqua ed essenza.

II. *Preparazione industriale dell'acido formico.*

L'autore aveva altra voltra detto che la preparazione dell' acido formico a 56 0/0 è continua e regolare, e che si ottiene al titolo medio di 75, e al suo massimo di concentrazione, per l'azione dell'acido ossalico disidratato sull'acido formico già concentrato. Ora ha fatto una nuova esperienza che gli ha permesso d'apprezzare il nuovo processo di preparazione.

Infine conclude che non si può accettare la decomposizione dell'acido ossalico in acido carbonico acqua ed acido formico, in presenza di certe sostanze, come uno dei fenomeni di contatto i più netti, ma invece deve vedersi in questo fenomeno, relativamente all'acido formico, un'estensione delle leggi di eterificazione.

J. Riban — *Sul cloridrato di terebene e sull'isomeria dei composti della formola* $C_{10}H_{16}HCl$; p. 244-248.

Cloridato di terebene. L'autore ha preparato questo corpo facendo passare una corrente di HCl secco sul terebene raffreddato con acqua; allora l'idrocarburo si rapprende in una massa cristallina di monocloridrato. La sostanza così ottenuta contiene meno cloro di quel che richiede la teoria; la qual cosa è dovuta a ciò che il cloridrato di terebene si disassocia a freddo in canfene ed acido cloridrico, e questa decomposizione è rapida in presenza dell'acqua fredda. É perciò che la preparazione del cloridrato di terebene è molto delicata, e se si vuole averlo puro, bisogna prendere delle precauzioni speciali: il prodotto bruto si cristallizza dell'alcool assoluto ad una temperatura che non deve oltrepassare i 55 o 60°, e si sublima poscia in palloni pieni di HCl secco e chiusi alla lampada, riscaldando a bagno maria.

Il cloridrato di terebene puro è completamente inattivo sulla luce polarizzata; è in cristalli pennès d'un odore canforato e della formola $C_{10}H_{16}HCl$. Si fonde a 125°; però, questa determinazione deve esser fatta in un tubicino stretto, pieno di gas acido cloridrico e chiuso alla lampada, onde opporsi alla dissociazione del composto per

l'azione del calore. Senza questa precauzione si ottengono punti di fusione variabili, e che si abbassano sino a 90°.

Se si lavano i cristalli di cloridrato di terebene con acqua, essi, senza cambiare di aspetto, si trasformano in un miscuglio di carburo cristallizzato $C_{10}H_{16}$, che l'autore ha chiamato β-canfene, e di cloridrato inalterato.

L'acqua a 100° produce l' eliminazione rapida dell' acido cloridrico, ma in questo caso si forma un corpo liquido.

Isomeria dei cloridrati della formola $C_{10}H_{16}HCl$. L'autore dalle sue esperienze istituite sul proposito, conchiude l'isomeria dei cloridrati di terebentene, di canfene attivo ed inattivo, dell'etere cloridrico del borneol naturale ed artificiale, e del cloridrato di terebene, e promette di ritornare in seguito su questo argomento.

L. Dufour — *Sulla diffusione dei gas attraverso le pareti porose e i cangiamenti di temperatura che l'accompagnano;* p. 233-236.

L'autore ha studiato particolarmente la diffusione dell'idrogeno nell'aria, e dell'aria nell'acido carbonico, sotto pressione costante e sotto pressione variabile.

Diffusione sotto pressione costante. Da un gran numero di osservazioni risulta che ha luogo un innalzamento di temperatura all'entrata del gas nella parete porosa, ed un abbassamento nel gas diffuso, e difatti nel primo caso vi ha compressione e nel secondo dilatazione.

Diffusione sotto pressione variabile. In questo caso il fenomeno è complicato dalle variazioni di temperatura risultanti dalla variazione della pressione.

Diffusione tra l'aria secca e l'aria umida. La diffusione tra l'aria secca e l'aria umida si passa contrariamente alla legge di Graham: è l' aria secca che si diffonde nella umida abbenchè il vapor d'acqua sia più leggero dell'aria.

Archives des Sciences phisiques et naturelles, t. XLV. p. 9.

H. Sprengel — *Sopra un bagno d'aria a temperatura costante;* p. 256.

É un vase di piombo a doppie pareti, nel quale si fa bollire acido solforico diluito con tanta acqua che il miscuglio bolla alla temperatura voluta. L'acqua che distilla si condensa in un serpentino e ricade nel bagno maria.

In questo modo la temperatura si mantiene costante, ed il piombo non essendo attaccato dall' acido solforico se non che al di là di 200°, l' apparecchio può servire per tutte le temperature comprese tra 100 e 200°.

Journal of the chemical Society, t. XI p. 458.

Pellet — *Sulla riduzione dei sali di platino con l'idrogeno;* p. 258.

L'autore ha osservato che, come i sali d'argento, i sali di platino non sono ridotti dell' idrogeno puro; perchè la riduzione avvenga, bisogna che questo gas contenga dell' arsenico. *Comptes rendus* LXXVII p. 112.

H. C. Debbits — *Solubilità del solfato piombico in una soluzione di acetato sodico;* p. 258 259.

Si sa che il solfato di piombo è solubile nelle soluzioni d'un gran numero di sali ammoniacali e nell'acetato di calcio. Esso si scioglie anche nell'acetato sodico, ed il liquido è precipitato da tutti i reattivi che danno un precipitato nelle soluzioni di sali di piombo.

Per determinare se questa soluzione contenesse acetato di sodio e solfato di piombo o acetato di piombo e solfato sodico, l'autore vi ha aggiunto alcool a 92, ed ha ottenuto un precipitato di solfato sodico anidro.

Maandblad voor Natuurwetenschappen, t. III p. 127.

R. Schneider — *Sopra alcuni nuovi solfosali;* p. 259 261.

L' autore, in una precedente memoria, avea indicato che il solfopalladato $K_2S,Pd_2S.PdS_2$, sottoposto all'azione dell'acido cloridrico, perde tutto il potassio senza sviluppare nè idrogeno solforato nè idrogeno, e senza formarsi nn acido dello zolfo. L' autore è stato ora condotto ad ammettere che il corpo $H_2S,Pd_2S.PdS_2$ che dovrebbe formarsi assorbe dell' ossigeno, il quale andrebbe ad ossidare l' idrogeno,

formandosi il solfuro $(PdS)_2PdS_2$. Questo solfuro calcinato abbandona dello zolfo lasciando un residuo di monosolfuro PdS, che, così ottenuto, forma una polvere cristallina nerastra quasi inattaccabile dall'acqua regia.

Solfopalladato d' argento. Per l' aggiunta di due molecole di nitrato di argento ad una di solfopalladato potassico si hanno lamelle cristalline meseolate ad argento metallico; se il nitrato di argento è in soluzione ammoniacale, non si ha separazione di argento, ed il sale contiene $Ag_2S.Pd_2S.PdS_2$.

Solfostannato tetraplatinoso. Fondendo 4 parti di stannato platoso-stannoso $Pt_2Sn_6O_{10}$ con 8 di zolfo e 6 di soda, si hanno piccoli aghi neri di Pt_4SnS_6 ovvero $(PtS)_4.SnS_2$.

Solfoplatinato tetraplatinoso. Fondendo cloroplatinato ammonico con zolfo e soda si ottengono fini aghi neri e brillanti della composizione Pt_5S_6 cioè $(Pt^{II}S)_4.Pt^{IV}S_2$.

Poggendorff' s Annalen, t. CXLVIII, p. 625.

J. H. Gladstone e A. Tribe — *Osservazioni sul deposito nero formato sulla coppia zinco-rame*; p. 261-262.

Il deposito che si ottiene sulla lamina di zinco per la sua immersione nella soluzione di solfato di rame, è formato esclusivamente di rame sino a tanto che vi è rame nella soluzione; ma quando tutto questo si è precipitato, il rame si ricopre di zinco metallico. Esso proviene, secondo gli autori, dal deposito che si fa sul rame di ossido di zinco (il quale si produce sotto l'influenza dell'ossigeno disciolto nell'acqua) e dalla riduzione di quest' ossido per mezzo dell' idrogeno sviluppantesi per la decomposizione dell'acqua.

La stessa osservazione si applica alle coppie zinco-platino e zinco-oro.

Journal of the chemical Society t. XI p. 452.
Chemical News t. XXVII p. 130.

H. Salkowski — *Sull'isocreatina*; p. 268.

L'autore dà questo nome ad un isomero della creatina. Abbandonando a se stessa una soluzione acquosa di alanina e di cianamide in un fiasco chiuso, avviene addizione tra questi due corpi, e, dopo lungo tempo, svaporando la soluzione a bagno maria si hanno cristalli prismatici d' isocreatina $C_4H_9Az_3O_2$.

L'isocreatina si distingue dalla creatina poichè i suoi cristalli sono anidri, e perchè la sua soluzione non si colora per l'ebollizione con ossido di rame.

Deutsche chemische Gesellschaft t. VI p. 535.

von Lang — *Sul solfato d'etilen-diamina*, p. 271.

Questo composto, che appartiene al sistema tetragonale, presenta i fenomeni di polarizzazione circolare. I suoi cristalli presentano le forme *p*, a^1, $b^1/_2$, ecc. Rapporto degli assi $=0,6692:1$. Questi cristalli, senza presentare emiedria, polarizzano gli uni a sinistra, gli altri a destra. Le loro soluzioni sembrano inattive.

Questo sale è isomorfo col solfato di platinodiammonio $SO_4(PtAz_4H_{12})$ i cristalli del quale sono stati recentemente determinati da Topsöe. Essi non presentano polarizzazione circolare. *Poggendorff' s Annalen*, t. CXLVIII p. 496.

E. Schunck — *Sulla metilalizarina e l'etilalizarina*, p. 305-306.

L'autore chiamò acido antraflavico, quel composto giallo che si ottiene nella preparazione dell' alizarina artificiale. La sua formola è quella di una metilalizarina. L'autore suppose che questo corpo derivasse da un omologo superiore dell' antracene; Graebe e Liebermann lo considerarono come monossiantrachinone, e Perkin come isomero dell'alizarina.

L'autore, per decidere questa questione ha voluto preparare direttamente la metilalizarina. Egli scaldò in tubi chiusi la bromoalizarina con joduro di metile in presenza di argento, ed ottenne una piccola quantità di cristalli che sembrano della sostanza cercata.

Un altro metodo al quale ricorse è quello, di scaldare l' alizarina con joduro di metile, addizionato d' un poco d'alcool metilico, e con potassa, in tubi chiusi; ottenne così il composto potassico della metilalizarina, il quale, scomposto con acido

cloridrico, gli fornì la metilalizarina. Si sublima in scaglie gialle e brillanti quasi insolubili nell'acqua e solubili nell'acido solforico concentrato e nella potassa bollente.

Questa soluzione non dà strie d'assorbimento, ma solo un oscuramento generale delle radizioni verdi, ciò che la distingue dall'alizarina. La soluzione solforica produce, come l'acido antraflavico, una stria d'assorbimento tra il verde e il bleu, ma essa oscura dippiù le parti vicine dello spettro.

L'acido azotico bollente trasforma la metilalizarina in un acido che sembra essere acido ftalico; la potassa fusa sembra che la trasformi in alizarina.

Si vede che la metilalizarina, abbenchè differisca dall'acido antraflavico, ha con esso molti caratteri comuni.

L'etilalizarina s'ottiene come la metilalizarina, colla quale ha una gran somiglianza.

Chemical News, t. XXVII p. 171.

H. Ludwig e H. Hoehn — *Sull'acido igasurico*, p. 307.

Si spossano le fave di Saint-Ignace con alcool per estrarne gli alcaloidi, si distilla l'alcool, si riprende il residuo con acqua e si precipita la soluzioue con acetato piombico. Il liquido filtrato contiene gli alcaloidi, ed il precipitato piombico, trattato con H_2S, dà per lo svaporamento del liquido, una massa amorfa bruna che può farsi divenir cristallina per lo svaporamento lento della sua soluzione acquosa, sopra acido solforico.

Questo corpo ha un sapore acido e astringente, riduce il nitrato d'argento ed è colorato in verde dai sali di ferro. Queste proprietà lo collocano tra i tannini.

Archiv für Pharmacie, (3) t. II p. 137.

G. Macdonald — *Preparazione dei bromuri di chinina, di morfina e di stricnina;* p. 308.

L'autore ha preparato questi bromuri scomponendo esattamente i solfati col bromuro di bario, ed evaporando il liquido filtrato.

News Jahrbuch für Pharmacie, t. XXXVIII p. 322.

Quehl e H. Koehler — *Reazioni dell'apomorfina*, p. 308-309.

L'apomorfina dà col solfocianato potassico un precipitato caillebottè bianco solubile a caldo; col cianuro giallo la soluzione diviene rossastra ed opalina, e lascia depositare fiocchi che si agglomerano e diventano verdi col calore; il cianuro rosso dà un precipitato caillebottè che si agglutina col calore e diviene verde; il tannino dà un precipitato fioccoso giallo verdastro; il cloruro d'oro un precipitato voluminoso porpora; l'acido picrico un precipitato giallo cedrino solubile a caldo.

Infine col solfato di rame dà un intorbidamento bluastro che diviene verde a caldo; col joduro potassico un precipitato rosso sangue e col cloruro stannoso un precipitato bianco. *News Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXIX p. 26.

F.-A. Flueckiger — *Ricerche sulla curarina*, p. 309.

La curarina dà con gli agenti d'ossidazione, in presenza d'acido solforico, la stessa colorazione violetta della stricnina; ma si distingue da essa poichè il suo cromato (ottenuto per l'aggiunta di bicromato potassico all'estratto di curaro) è incristallizzabile mentre che quello di stricnina cristallizza, ed inoltre il cromato di curarina si scioglie nell'acido solforico con colorazione bleu non persistente, mentre che il sale di stricnina diviene violetto.

L'estratto glicerico del curaro dà precipitati amorfi col joduro potassico jodurato e col platino cianuro potassico.

La separazione della curarina, e della stricnina può farsi basandosi sulla facile solubilità della prima nell'acqua e sulla sua insolubilità nella benzina.

News Repertorium für Pharmacie t. XXII p. 65.

V. Paschutin — *Sulla separazione dei fermenti della digestione*, p. 310.

L'autore ha osservato che i fermenti che si trovano nella muccosa intestinale del cane, e che agiscono sullo zucchero e l'amido, come pure i fermenti pancreatici, pos-

sono separarsi per dialisi attraverso una parete di argilla. — La separazione si effettua meglio profittando della proprietà che hanno alcune soluzioni saline, di sciogliere l'uno piuttosto che l'altro fermento.

Zeitschrift für analytische Chemie t. XI p. 464.
Chemische Centralblatt, t. IX p. 237.

A. Fitz — *Fermentazione alcoolica per mezzo del mucor mucedo*, p. 310-311.

L'autore implega come liquido fermentescibile mosto d'uva, conservato per lo scaldamento, o un miscuglio d'acqua di zucchero di canna, di sostanze minerali, di pepsina o di sali ammoniacali. Il liquido, portato all'ebollizione in un vase chiuso con un turacciolo di cotone, è, dopo raffreddamento, addizionato di alcune spore di mucor mucedo pigliate dal letame di cavallo: scacciando l'ossigeno dal pallone per mezzo di una corrente di CO_2, queste spore si sviluppano e producono la interversione dello zucchero e poscia la fermentazione alcoolica.

La fermentazione provocata dal mucor mucedo s'arresta dopo un tempo assai breve di maniera che la mettà dello zucchero resta inalterata.

Deutsche chemische Gesellschaft, febbraro 1873.

A. Schmidt — *Nuove ricerche sulla coagulazione della fibrina*, p. 311-312.

Per precipitare completamente la sostanza fibrino-plastica dal siero del sangue di un bue, per esempio, si versano 4 gocce di acido acetico in 10 c.c. di siero diluito di 15 volumi d'acqua e si aspetta 24 ore per fare ammassare il precipitato.

Il *fibrogene*, è meno solubile della materia fibrino-plastica negli alcali e nei sali alcalini.

Infine le due sostanze generatrici della fibrina non reagiscono l'una sull'altra allo stato puro, ma vi ha bisogno di una terza sostanza che l'autore ha isolato, e che mette nella classe dei fermenti. *Pflüger's Archiv* t. VI p. 413.

Weiske-Proskau — *Influenza dei fosfati alcalino-terrosi sulla composizione delle ossa*, p. 312.

L'autore ha ripetuto le esperienze di Papillon, di cui contradice le conclusioni. Egli, per l'aggiunta di fosfati di stroziana e di magnesia agli alimenti dei conigli, non trovò mai modificata sensibilmente la composizione delle loro ossa.

Zeitschrift für Biologie, t. VIII p. 239.

Weiske-Proskau — *Influenza dell'alimentazione sulla composizione dell'urina della capra*, p. 312-313.

L'autore nutrendo due capre per nove mesi, una con sostanze vegetali e l'altra con latte, ha trovato che l'urina della prima avea 1,058 per densità e conteneva in 100 grammi: gr. 11,08 di materie secche, 5,19 di ceneri, 1,11 d'azoto, 0,10 a 1,80 d'acido ippurico.

L'urina della seconda avea per densità 1,011. ed in 100 grammi conteneva: gr. 1,75 di materie secche, 0,57 di ceneri, 0,33 d'azoto 0,024 d'acido ippurico.

Zeitschrift für Biologie, t. VIII p. 246.

F. Lussana — *Origine della fibrina*, p. 313.

Secondo l'autore la fibrina del sangue e della linfa è un detrito fluido e ossidato dei tessuti albuminoidi consumati, che si coagula sotto l'influenza della paraglobulina, la quale deriva dal detrito dei globuli bianchi e rossi. Egli si appoggia sopratutto sull'aumento della fibrina nello stato d'inanizione o di digiuno prolungato, mentre che l'albumina e i globuli rossi diminuiscono considerevolmente.

Sperimentale, dicembre 1872.

Aubert e Haase — *Sull'estrazione della cafeina e sulle sue proprietà fisiologiche*, p. 314-315.

Si fa digerire con cloroformio bollente l'estratto acquoso di caffè evaporato a 100° a consistenza sciropposa, e si tratta il residuo dello svaporamento del cloroformio con etere freddo, il quale scioglie un corpo bruno, le sostanze grasse ma poca cafeina. Il rendimento in cafeina è così molto più considerevole che con gli altri processi.

Gli autori credono che l' azione fisiologica del caffè, non debba essere attribuita alla cafeina ma ad altri principi: infatti mentre i conigli muoiono per la ignezione di una decozione di caffè (contenente gr. 0,04 di cafeina) non si osserva nessun sintomo colla ignezione di gr.0,05 di cafeina pura.

Zeitschrift für Physiologie, t. V p. 589.

W. Skey — *Nuovo processo di fabbricazione del solfocianato potassico*, p. 316.

L'autore opera la combinazione dello zolfo col cianuro potassico, alla temperatura ordinaria, e perchè questa avvenga in poco tempo, bisogna far bollire il fiore di zolfo per alcuni minuti con acqua. Dopo raffreddamento vi si aggiunge la quantità equivalente di cianuro, ovvero si sospende il fiore di zolfo umido, contenuto in sacchetti, nella soluzione di cianuro.

Dopo alcuni giorni la combinazione è completa.

Chemical News, t. XXVII p. 179.

Wallace — *Sulla malta della gran piramide d'Egitto*, p. 316.

Ecco la composizione di questa malta:

Solfato di calce idrato	92,83
Carbonato di calce	4,63
Carbonato di magnesia	1,66
Allumina e tracce di ferro	0,24
Silice	0,88
Acqua igroscopica	0,07
	100,31

Chemical News, t. XXVII p. 205.

Payard — *Vetri e cristalli colorati con l'oro*, p. 316-317.

Si sa che l'oro è impiegato per colorare il vetro in rosso e in rosa, e che in alcune circostanze questa colorazione dà una nuance bleu e sparisce anche completamente. L'autore ha trovato che queste differenze provengono dalla temperatura alla quale si è portata la materia fusa, e da quella del recipiente nel quale essa è stata colata. *Comptes rendus de la Société d'encouragement*, 1873 p. 100.

Bablon — *Saldatura dell'alluminio*, p. 317.

Si deposita un leggero strato di rame sul pezzo d' alluminio ben pulito; questo strato serve come punto di attacco per un granello di saldatura per mezzo del quale il pezzo può esser fissato sopra un metallo qualunque. Questa saldatura resiste male alla trazione.

Comptes rendus de la Société d' encouragement, 1873, p. 59.

Coignet padre e figlio — *Torrefazione degli avanzi azotati per concime*, p. 317-318.

I ritagli di corna, le unghia di animali, i peli, gli stracci di lana, ecc. non si sono sin ora potuti impiegare per concime, perchè difficilmente possono essere ridotti in polvere. Gli autori facilitano questa operazione facendo loro subire un principio di torrefazione, che si arresta al punto in cui sarebbero alterati.

Così si ottiene un prodotto molto ricco di azoto.

Comptes rendus de la Société d'encouragement, 1873, p. 119.

Fr. Sieburger — *Vernice nera pel ferro*, p. 318.

Questa vernice si prepara fondendo parti eguali di asfalto e colofano da una parte e di succino dall' altra, aggiungendo alla prima mezza parte di olio di lino, e versando il miscuglio intimo nel succino. Infine si toglie dal fuoco e vi si aggiunge essenza di terebentina.

Il ferro è dapprima intonicato con nero fumo all' olio, e, dopo disseccazione, ricoperto con due o tre strati di vernice. *Chemisches Centralblatt*, t. IV, p. 272.

Seger — *Coverta inglese per vasame*, p. 318-319.

La coverta che ha esaminato l'autore ricopre una pasta giallo-pallida omogenea e porosa formata da un'argilla refrattaria.

Essa risulta dal miscuglio di:

Quarzo	28 parti
Litargirio	40 «
Terra di pipe	18 «
Manganese di 1ª qualità	9 «
Creta	5 «

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCVIII p. 234.

Sulla preparazione della destrina. p. 321-322.

Si mescolano 500 p. di fecula, 1500 d'acqua distillata fredda e 8 d'acido ossalico, si scalda a bagno maria, sino a che il miscuglio non dà più la reazione dell'amido, si neutralizza con carbonato calcico e si svapora sino a consistenza sciropposa a b.m. il liquido filtrato. Lasciandolo infine seccare in un luogo caldo si hanno 220 p. di destrina pura. *Journal di Pharmacie et de Chimie* (4) t. XVIII, p. 39.

Jean — *Sull'impiego del solfuro di carbonio nel degrassamento delle lane*, p.322 323.

L'autore non raccomanda l'impiego del solfuro di carbonio per levare le sostanze grasse alla lana, poichè l'espulsione di tutto il solfuro di carbonio per mezzo di una corrente d'aria fredda, essendo un' operazione troppo lunga, si dovrebbe ricorrere all'impiego del vapor d'acqua o ad una corrente d'aria calda, con che la lana perde la sua elasticità, per l'azione esercitata dal solfuro di carbonio a caldo sulla fibra.

L'impiego della benzina è da preferisi.

Moniteur de la Teinture, t. XVII, p. 14.

M. Fileti.

Annales de Chemie et de Phisique

1873 t. XXIX Mai-Aout

Jannetaz E. — *Sulla propagazione del calore nei corpi criristallizzati*, p. 5, con due tavole.

Des Cloizeaux — *Nota sulla determinazione delle diminuzioni relative della forma fondamentale dell'ambligonite*, p. 82.

Favre P. A. — *Risposta all'ultima nota del sig. Berthelot sul calorimetro a mercurio*, p. 87.

Berthelot — *Ricerche calorimetriche sullo stato dei corpi nelle dissoluzioni* (1ª memoria), p. 94.

Boussingault — *Sulla nitrificazione della terra vegetale*, p. 186.

Esperienze precise hanno stabilito che la terra, a tutti i gradi di fertilità, dal terriccio fino alla terra di brughiera, esposta all'aria dopo essere stata umettata, si nitrifica, se contiene un elemento calcareo o alcalino. Nondimeno dal fatto, che ogni terra coltivabile contiene azoto combinato, non ne deriva il principio, che l'azoto gasoso dell'atmosfera non possa concorrere ancor esso in una certa misura alla produzione dei nitrati; si fu appunto per ricercare, se codesto concorso avesse realmente luogo, che Boussingault intraprese le sue accurate e pazienti ricerche, lasciando la terra da nitrificarsi in contatto con aria confinata in particolari condizioni e per un tempo considerevole.

Il contatto durò undici anni; gli apparecchi chiusi nel 1860 furono aperti nel 1871; quando peraltro Boussingault valutò nel 1871 il quantitativo dell'azoto esistente nella terra nitrosa, trovò che le proporzioni di codesto elemento non erano superiori a quelle stabilite nella stessa terra nel 1860, allorchè iniziò le ricerche; cosichè conchiuse, che nella nitrificazione della terra vegetale effettuatasi in un'atmosfera confinata, in un'aria per così dire stagnante, che non si rinnova, l'azoto gassoso, non sembra contribuire alla formazione dell'acido nitrico. In quei casi in cui la nitrificazione fu costatata, essa avrebbe avuto luogo a spese dell'azoto delle sostanze organiche dell'humus, esistenti in tutti i terreni fertili.

Amagat — *Ricerche sulla dilatazione e sulla compressibilità de' gas*, p. 246.

Lorin — *Presenza delle metiliache nell' etere metilnitrico e nello spirito di legno commerciale*, p. 283.

Berthelot M. — *Ricerche calorimetriche sullo stato dei corpi nelle dissoluzioni.* (2ª memoria) *Sull'unione degli alcoli con le basi*, p. 289.

Si conosce il fatto che quella serie di corpi che, secondo le antiche teorie, erano distinti col nome di basi, dànno luogo a combinazioni chimiche non solo con gli acidi, ma anche con gli alcooli, co' fenoli, con le aldeidi e con parecchie altre sostanze di natura organica. Berthelot, avendo intrapreso lo studio comparato dei fenomeni termici, che si manifestano allorchè si originano codesti composti, espone nella sua memoria dettagliati particolari sui fenomeni osservati. Le sue indagini furono specialmente rivolte all'esame delle reazioni, che si effettuano in presenza di una quantità considerevole di acqua, progressivamente crescente; l'autore prescelse siffatta circostanza, perchè è dessa che fornisce i caratteri più generali e precisi nello studio della reazione termica degli acidi sulle basi. I risultati delle antiche ricerche di Hess, di Andrews, di Graham e di quelle di Favre e Silbermann, confermati poi da quelli raggiunti da Thomsen, hanno stabilito difatti che la formazione dei sali neutri disciolti, operatasi per l'unione di una stessa base disciolta a diversi acidi diluiti con acqua, sviluppa all' incirca (con la condizione di pesi equivalenti) la stessa quantità di calore; tali ricerche fecero pure conoscere che la quantità di calore non varia di molto in rapporto con la diluizione, quando questa sia già notevole, ed in fine che il calore sviluppato è quasi lo stesso per le diverse basi solubili riunite con uno stesso acido.

Berthelot si è addimandato, se le stesse leggi fossero applicabili alle combinazioni che le basi formano con gli alcooli, coi fenoli, con le aldeidi; quale fosse la caratteristica di tali combinazioni, dal punto di vista termico, se questa si avvicinasse a quella dei composti salini neutri, che non sono decomposti dall'acqua, oppure a quella dei composti eterei, la statica de' quali assai più complessa, è determinata dalla copia dell'acqua aggiunta al composto, ed infine come si comportano gli acidi a funzione mista, gli acidi-alcool particolarmente, come l'acido lattico e l' acido salicilico.

Tutte queste questioni sono esaminate nella memoria suddetta, la quale risulta divisa nelle seguenti quattro parti; la prima è consacrata agli alcooli propriamente detti *(etilico, glicerina, mannite, gomma)*; la seconda ai fenoli *(fenole ordinario e trinitrico o acido picrico)*; la terza alle aldeidi *(etilaldeide)*; la quarta agli acidi a funzione mista *(salicilico, lattico, tartrico)*.

Berthelot M. — *Parallelo sulla formazione dei sali solidi generati dagli acidi picrico, cloridrico, azotico, solforico, acetico e benzoico*, p. 328.

La funzione speciale ed in qualche modo ancora dubbia del fenole trinitrico, il quale esercita in certe reazioni l'attività del fenole, ed in altre quella di un vero acido, condusse Berthelot a sottoporre ad uno studio accurato la formazione dei picrati solidi, posta in rapporto con quella dei sali corrispondenti generati da diversi acidi normali, come gli acidi cloridrico, azotico, solforico, acetico e specialmente l'acido benzoico, la di cui parentela fisica e chimica con l'acido picrico è strettissima.

Codesto studio condotto a termine dall'autore, costituisce una specie di monografia della formazione termica dei sali solidi di soda di potassa e di ammoniaca, originati col concorso degli acidi suddetti, impossibile a riassumersi in poche parole e meritevole d'altronde di essere esaminata nella sua intierezza.

Boymond M. — *Nota sul dosaggio dell'urea,* p. 351.

L'autore passando in rassegna i differenti processi di dosaggio dell' urea, ha constatato, che ciascuno di essi trascina con se qualche causa di errore, oppure abbisogna di molte correzioni, o presenta ostacoli rilevanti per la sua esecuzione. Avendo trovato però meritevole di fiducia, a preferenza degli altri, il processo di determinazione dell'urea, fondato sulla decomposizione di codesta sostanza in prodotti gassosi per opera dell'acido azotoso, Boymond ha cercato di utilizzare questo processo, ponendosi però in condizioni differenti da quelle suggerite da Millon e Gréhant.

L'autore cercò precisare anzitutto l'azione dell' acido azotoso sull' urea, ne determinò i prodotti e poi procurò trovare un appareechio, che per la sua costruzione e leggerezza permettesse di operare la decomposizione dell'urea in tutte le condizioni richieste, e permettesse di apprezzare le perdite di peso le più piccole, onde riuscire alla sua determinazione per differenza di peso. Valendosi di due ingegnosi apparecchi costrutti dai fratelli Alvergniat (franage de la Sorbonne , Paris), Boymond assicura di essere riuscito nel suo intento e propone di valersi per l'avvenire del suo metodo di determinazione, il quale, quando si osservino le cautele ch'esse pone in rilievo, richiede tutt'alpiù tre quarti d'ora, e la maggior parte della operazione non abbisogna di sorveglianza.

L'autore ha pure indagato l'influeuza che talune sostanze che potrebbero specialmente trovarsi nelle orine fisiologiche e patologiche, avrebbero potuto determinare sui risultati del dosaggio dell' urea mercè l' acido azotoso, ma in seguito delle sue ricerche ha concluso che la loro presenza non vale a cambiare l' esattezza dei risultati medesimi.

Boussingault G. — *Sulla rottura della pellicola dei frutti esposti ad una pioggia continua—Endosmosi delle foglie e delle radici,* p. 360.

Fliche P. e Grandeau L. — *Influenza della composizione chimica del suolo sulla vegetazione del pino marittimo* (Pinus pinaster, Soland), p. 383.

Mellies G. — *L'udogeno,* p. 426.

Descrizione di un apparecchio destinato a realizzare ne' corsi l' esperienza della sintesi dell' acqua fatta nel 1789 da Monge, Lavoisier, Fourcroy, Lefevre-Gineau, Seguin et Meunier.

Lockyer N. — *Ricerche sull'analisi spettrale ne' suoi rapporti con lo spettro solare,* p. 340.

Berthelot M. — *Ricerche calorimetriche sullo stato dei corpi nelle dissoluzioni. Ricerche sugli acidi forti e sugli acidi deboli e sui sali che essi formano con la potassa, la soda e l'ammoniaca* (3ª memoria), p. 433.

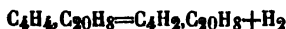
Violette C. — *Memoria sulla costituzione degli zuccheri di terzo getto—Valutazione del metodo commerciale d'incenerimento di codesti prodotti,* p. 514.

Boussingault e Damour — *Sulla causa che determina il rigonfiamento dell'ossidiana esposta ad un'alta temperatura,* p. 543, (Vedi Gazz. chim. ital. 1873, p. 422.)

Berthelot e Hardy — *Trasformazione dell'etilnaftalina in acenaftene,* p. 570.

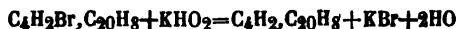
Gli autori segnalano i due seguenti processi:

1° *Per via secca o pirogenea.* Facendo attraversare dei vapori di etilnaftalina attraverso un tubo di porcellana riscaldato al rosso vivo, si ottiene dell' acenaftene dall'etilnaftalina, in seguito di una reazione così interpretata agli autori:

$$C_4H_4,C_{20}H_8=C_4H_2,C_{20}H_8+H_2$$

2° *Per via umida*. Trattando l' etilnaftalina a 180° con due equivalenti di bromo,

gli autori ottennero un prodotto liquido, che sottoposero all'azione della potassa alcoolica a 100°, e quindi mescerono all'acqua, dalla quale si separò in parte, raccogliendosi al fondo sotto forma di strato liquido più denso.

Raccolto di nuovo questo liquido e sottoposto a distillazioni frazionate, Berthelot e Hardy raccolsero a 300° un liquido che trattato con una soluzione alcoolica di acido picrico, fornì un composto consimile al picrato di acenaftene. Col sussidio dell' ammoniaca decomponendo questo picrato, ottennero i belli cristalli rossi dell'acenaftene. La reazione sarebbe espressa dalla equazione seguente:

$$C_4H_2Br,C_{20}H_8+KHO_2=C_4H_2,C_{20}H_8+KBr+2HO$$

G. Bellucci.

Journal fuer praktische Chemie

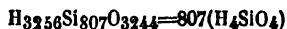
1873, vol. VII, dal N° 7 al N° 10

Laspeyres — *Dell'igrefillite*, p. 289-295. (continuazione e fine)

L' igrefillite sottilmente polverizzata si scioglie intieramente, ma a poco a poco tanto nell'HCl concentrato e caldo, quanto nella liscivia di KHO bollente. Essa contiene:

SiO_2 (con traccie di TiO_2)	48,4225
Al_2O_3	32,0565
FeO	3,2640
CaO (con traccie di Ba e Sr)	1,1530
MgO	1,7180
K_2O	5,6730
Na_2O	1,3640
H_2O	9,0150
	102,6660

Questo silicato, scrive l'A. si può riportare all'acido silicico:

$$H_{3256}Si_{807}O_{3244}=807(H_4SiO_4)$$

ed è, adunque, un singulosilicato, con acqua *basica*.

William Hartenstein — *Sulla costituzione chimica di alcuni derivati della glicerina*, p. 265-318.

Il Dr. Pazschke sostituendo il carbossile al cianogeno nell'epicianidrina o nell'epicloridrina ottenne l'acido epidrincarbonico. Per ottenere facilmente epicianidrina occorre KCAz purissimo, affatto privo di KOH: usando KCAz del commercio il prodotto non cristallizza. Hartenstein ha trovato un modo facile per preparare l'acido epidrincarbonico. Fa bollire l' epicianidrina con HCl concentrato e tosto si separano bei cristalli aghiformi dell' acido epidrincarbonico nella quantità indicata dalla teoria.

Facendo agire l' acido epindrincarbonico con cloruro d' acetile in tubi chiusi e a 140° si depongono delle lamine rombiche, diverse dai cristalli della sostanza adope-

rata: ma trattando queste lamine con acqua ed alcole per purificarle non si ottiene che l'acido epidrincarbonico privo affatto di Cl. Indi, se pure si forma la combinazione: $\left\{\begin{matrix} CH_2.COOH \\ CH(C_2H_3O.O) \\ CH_2Cl \end{matrix}\right\}$, corrispondente a quella, cui dà origine l'epicloridrina col cloruro d'acetile, deve essere cristallizzata. Il bisolfito di sodio non agisce sull'acido epidrincarbonico: quindi esso si comporta, anche in questo all'opposto dell'epicloridrina.

L'H nascente $Zn + H_2Cl_2$ ed amalgana di sodio non altera l'acido in discorso.

L'acido epidrincarbonico attaccato con HI fumante in tubi chiusi e scaldati per 6 o 7 ore a 160° si è trasformato in acido buterrico La formazione di quest'ultimo prodotto è stata verificata analizzando il sale d'argento, e quello di calcio ottenuti coll'acido buterrico isolato. Il sale argentico cristallizza in corti aghi, poco solubili; il sale di calcio aveva tutte le proprietà del buterrato normale. Quindi l'acido buterrico ottenuto non era l'acido isobuterrico, ma sibbene quello normale.

Questo fatto comprova la giustezza dell'idea emessa già da Erlemeyer; che la epicloridrina è $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2Cl \end{matrix}\right. >O$, cioè ossido d'etilene, in cui un atomo di H è sostituito da CH_2Cl e per conseguenza l'acido epidrincarbonico deve rappresentarsi colla formola:

$$\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2.COOH. \end{matrix}\right. >O$$

Per l'azione del percloruro di fosforo non è stato possibile all'autore ottenere dall'acido epidrincarbonico un prodotto ben determinato: ossia non gli è stato possibile avere il prodotto della reazione abbastanza puro. Si svolge HCl e $PhCl_3O$, e a 140° distilla un liquido chiaro; mentre ciò che resta nelle storte, annerisce fortemente.

Una miscela di acido epidrincarbonico e di CaH_2O_2 fu scaldata fortemente entro una storta di vetro poco fusibile; si svolge vapore acquoso ed un gaz, che venne assorbito dall'HCl, ed il cloridrato del quale aveva l'odore della canfora. L'autore crede che questi fatti bastino a caratterizzare quel gaz per ossido d'etilene. Ora se realmente l'epicloridrina è $\left\{\begin{matrix} CH_2.Cl \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\right. >O$; l'acido epidrincarbonico deve essere $\left\{\begin{matrix} CH_2.COOH \\ CH \\ CH_2 \end{matrix} >O \right\}$; e per conseguenza distillato con calce, deve trasformarsi in un isomero dell'ossido di propilene $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\right. >O$; ossia in un ossido d'etilene, in cui 1 at. di H è sostituito dal metile.

L'anidride fosforica reagisce energicamente sulla dicloridrina; l'autore ha adoperato dicloridrina che bolliva a 175°; si forma una massa nera, dalla quale colla distillazione si ricava un liquido di odore gradevole, e di sapore un pò piccante. Il liquido, purificato e disseccato con $CaCl_2$, passò per la massima parte a 130° C.; una parte distillò a 109°, e fu caratterizzata come un dicloruro d'allilene, verisimilmente rappresentato dalla formola: $\begin{matrix} CH_2Cl \\ C \\ CH_2Cl \end{matrix}$; perciò isomero col diclorogliclde di Reboul, e con l'epidicloridrina.

Questo dicloruro d' allilene si unisce con notevole svolgimento di calore col Cl, senza dare origine ad HCl; si produce dall' addizione delle due sostanze, tetracloruro d'allilene liquido, che bolle a 171°; ha odore di trementina, sapore bruciante, non si scioglie nell' acqua, ma bensì nell' alcool e nell' etere: il suo peso specifico è 1,503 a 17,°5C. Esso è isomero al tetracloroglicide (bollente a 164°) ed al cloruro

del dicloroacetone. La sua formola dovrebbe essere = $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CCl_2 \\ CH_2Cl. \end{matrix}$

L' addizione col Br produce il composto $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CBr_2 \\ CH_2Cl \end{matrix}$; liquido oleoso, che bolle a 212°

il peso specifico del quale è = 2,083 a 17,5°. Ha, inoltre, odore e sapore simili a quelli del precedente.

Il dicloruro d' allilene trattato con Na si converte in un allilene, che deve essere $\begin{matrix} CH_2 \\ C \\ CH_2 \end{matrix}$. Questo non dà alcun precipitato con soluzione ammoniacale di Ag.

Col Br si unisce e forma un composto solido = $\begin{matrix} CH_2Br \\ CBr_2 \\ CH_2Br \end{matrix}$, cristallizzabile in lamine

sottili, fusibile a 195°. Aarland nel suo recente lavoro sull'elettrolisi dell' acido aconitico ricordora un tetrabromuro solido consimile, ed Oppenheim preparò un tetrabromuro d'allilene liquido che bolliva tra 225 e 230°C.

A. Wurtz — *Nuove ricerche sopra l' aldol*, Vedi Gaz. Chim. It. t. III, p. 424.

H. Kolbe — *Osservazioni alla memoria precedente* p. 327-329.

Wurtz nelle sue prime memorie aveva detto che l'aldol era un corpo intermedio tra gli alcooli e le aldeidi, e credeva provenisse dalla condensazione dell' aldeide. Kolbe nel render conto di quel lavoro sull'aldol dichiarò che a lui sembrava che deve essere l' aldeide dell' acido ossibuterrico:, ciò che poi è stato riconosciuto vero dalle indagini ulteriori del Wurtz. Sarebbe stato bene che questi avesse ricordata l'opinione manifestata da Kolbe 6 mesi prima, che l'esperienza l'avesse dichiarata giusta. Invece non avendo fatto ciò ha dato occasione a Kolbe di soggiungere « *un francese come è noto, non sbaglia mai, o per meglio dire non confessa mai un* « *errore* » ! E di dare di nuovo una *buona tirata di orecchie* ai chimici francesi.

Costantino Fahlberg — *Dell'acido ossiacetico (glicolico)*, p. 329.

L'autore ha preso a studiare i due stati isomerici dell'acido glicolico, per definire in modo assoluto le proprietà specifiche dell'uno e dell'altro, poco bene e con varie contrarietà dai diversi chimici designati.

L' ossiacetato di calcio fu direttamente preparato dall' acqua madre del fulminato di mercurio. L' acqua madre fu saturata con H_2S, poi filtrata e trattata con un eccesso di calce: separato l' ossalato di calce, si aggiunse ancora molta calce per far precipitare l' acido gliossilico allo stato di sale basico. Con una corrente di vapore si scompone il gliossilato calcico in ossalato e glicolato: si precipita la calce in eccesso con CO_2, e si concentra il liquido, e per costringere l'ossiacetato di calce, si costringe a deporsi aggiungendo dell'alcoole: infine si purifica spremendolo e lavandolo con alcoole.

Dalla soluzione acquosa l'ossiacetato di calce cristallizza sotto la forma di aghi lucenti concentricamente aggruppati. Se l'evaporazione si spinge un pò troppo avanti si depone un secondo sale, differente del primo per la forma cristallina, e per la maggior durezza. La differenza sta in ciò che il primo sale contiene $2H_2O$; e il secondo è anidro. Il sale idrato $\left.\begin{matrix} CH_2.HO-COO \\ CH_2.HO-COO \end{matrix}\right\} Ca+2H_2O$ si scioglie in 19 p. di acqua

a 100°; e in 80 p. d' acqua o 15°C. Il sale anidro forma cristalli duri, che ricordano quelli del diglicolato calcico.

Con l'acido ossiacetico ottenuto ossidando l'alcoole con acido azotico, e con quello derivato dall'acido ossalico coll'H nascente l'autore ottenne parimente un sale idrato ed uno anidro perfettamente identici ai due sopra descritti.

Dall'ossiacetato piombico fu isolato l'acido ossiacetico per mezzo dell'H_2S: il liquido acido posto entro un disseccatore dette aghi aggruppati a forma di stelle, che sciolte nell'etere cristallizzarono in lamine anidre. Esso fondeva a 80°. Dall'etere contenente un poco d'alcoole questo acido non cristallizza: il calore lo riduce in anidride e in contatto dell' alcoole si forma anche etere ossiacetico; ambedue questi corpi impediscono la cristallizzazione dell' acido ossiacetico. Quando è puro non è deliquescente.

L' acido ottenuto dal monocloroacetato d' argento è deliquescente; dal monocloracetato di potassio invece, lo ebbe ben cristallizzato e non deliquescente.

Riscaldando per un certo tempo l' acido ossiacetico, si trasforma in parte in una polvere bianca, insolubile nell' acqua, che è anidride ossiacetica (anidride glicolica). Più comodamente si ottiene esponendo sotto una campana l' acido ai vapori della anidride solforica. L'anidride ossiacetica si separa coll' acqua, si raccoglie sopra un filtro e si lava.

L' anidride ossiacetica è insolubile anche nell' alcoole e nell' etere; ma in presenza di molto acido libero si scioglie nell' acqua, ed anche per l' azione dell'acqua bollente si rigenera l'acido ossiacetico. L'analisi elementare ha mostrato che qnesta sostanza è veramente $\left.\begin{matrix}CH_2.HO.CO\\CH_2.HO.CO\end{matrix}\right\} O$. La formazione dell' anidride, la quale impedisce la cristallizzazione dell'acido ossiacetico, è là causa delle diverse opinioni che si avevano sopra le deliquescenze e cristallizzazioni dell'acido stesso. L'anidride glicolica fonde tra 128-130°: scaldata ripetutamente il punto di fusione s' innalza formandosi del glicide; la perdita di una molecola di acqua fa elevare il punto di fusione di 50°. Infatti l'acido glicolico fonde a 80°; l'anidride a 129; il glicide a 180°C.

Per ottenere l'ossiacetato di piombo neutro bisogna tenere la soluzione acida, il sale cristallizza in bei cristalli monoclini, trasparenti, 1 p. del quale si scioglieva in 31 parti d'acqua: scaldato a 120° non perde acqua e non perde la propria trasparenza. L'analisi ha confermato che esso è rappresentato dalla formola $\left.\begin{matrix}CH_2HOCOO\\CH_2HOCOO\end{matrix}\right\} Pb$. Concentrando la soluzione del sale neutro di piombo, se la soluzione non è acida, si depone molto ossiacetato basico di piombo $\left.\begin{matrix}CH_2HOCOO\\CH_2HOCOO\end{matrix}\right\} Pb+PbO$.

L'ossiacetato di zinco $\left.\begin{matrix}CH_2HOCOO\\CH_2HOCOO\end{matrix}\right\} Zn+2H_2O$. forma aghi aggruppati insieme.

L'ossiacetato di rame $\left.\begin{matrix}CH_2HOCOO\\CH_2HOCOO\end{matrix}\right\} Cu$ forma cristalli azzurri; che si sciolgono in 134 p. di acqua fredda, più facilmente nell'acqua calda. L'autore con acido glicolico ottenuto dall'acido monocloracetico, e dalle acque madri del fulminiato con sale di rame identicamente cristallizzato e dotato del medesimo grado di solubilità.

L'ossiacetato di tallio cristallizza in aghi lunghi che a 100° non perdono aghi. La quantità del tallio determinata allo stato di joduro, risponde a $CH_2HOCOOTh$.

L'ossiacetato etilico si ottiene nel modo seguente: si mescolano in proporzioni equivalenti ossiacetato di calcio, ed etilsolfato di K, ambedue seccati a 100°: la mescolanza si scalda entro una piccola storta a bagno d' olio: a 170 C. comincia a distillare del liquido. Per distillazione frazionata si ottiene etere ossiacetico liquido incoloro che bolle a 150°; il cui peso specifico è 1,0333. L'acqua lo scinde in alcoole ed acido ossiacetico: col $CaCl_2$ forma una combinazione, perciò bisogna disseccarlo con $CuSO_4$ anidro. La formola di quest'etere è CH_2HOCO,O,C_2H_5.

L'HCl agendo sull'acido glicolico cristallizzato sciolto nell'alcoole, non produce tracce di etere monocloracetico: invece questo etere si ottiene con l'acido glicolico liquido (Kekulé). Ciò vien dall'autore spiegato ammettendo che l'acido glicolico liquido contenga dell' acido monocloracetico. Nello stesso modo si può spiegare come Kekulé potesse ottenere acido bromacetico dall'azione dell' HBr sull' acido glicolico. Fahlberg ha fatto agire HCl e soluzione alcoolica di acido glicolico a 150° in tubi chiusi ed ha osservato che si forma etere ossiacetico ed un corpo (forse cloruro ossiacetico) che l'acqua trasforma di nuovo in acido glicolico. Acido cloridrico concentrato ed acido glicolico puro senza l'intermedio dell'alcoole non producono etere monocloroacetico.

Per l'azione del $PhCl_5$ (2 mol.) sull'acido glicolico cristallizzato (1 mol.) non si forma cloruro di cloracetile (come venne indicato da Perkin e Duppa), ma *cloruro ossiacetico*. Ponendo le sostanze reagenti in tubo chiuso scaldato a 120° C. ed aggiungendo alcoole formasi etere monocloracetico. Quindi a freddo si produce il cloruro corrispondente all'acido glicolico $CH_2HOCOCl$; al contrario scaldando la miscela a 120° si produce cloruro di cloracetile. Il $PhCl_5$ non attacca a freddo il gruppo C_2H_5 dell' etere ossiacetico; esso produce etere monocloracetico, che da uno eccesso di $PhCl_5$ e coll' aiuto del calore è scomposto in cloruro d'etile e cloruro di cloracetile.

In conclusione l'acido ossiacetico preparato con i diversi metodi cristallizza sempre se è puro, e dà sempre la stessa anidride, gli stessi sali, ed il medesimo etere.

H. Struve — *Dell' azione dello zinco sopra la soluzione di sangue; notizia preliminare*, p. 346-350.

Agitando dello zinco con acqua si forma perossido d'idrogeno, anche se l'acqua è perfettamente priva d'aria. Agitando la soluzione di sangue con zinco si forma pure acqua ossigenata, il liquido s'intorbida, e a poco a poco (dopo varii giorni) si può avere un liquido scolorito o quasi incoloro.

La ematina e l'albumina precipitano: le soluzioni di albume di uova nelle stesse circostanze non danno precipitato.

D. V. Wartha — *Comunicazioni del Laboratorio di Chimica Tecnica del R. Politecnico di Buda-Pest*, p. 350-357.

1° *Dello zucchero contenuto nel vino, e della determinazione ottica del medesimo.* Non è ben certo se il vino completamente maturo contenga o no un poco di zucchero. É ancora dubbio se la materia che contiene il vino vecchio capace di ridurre il reattivo cupropotassico, sia zucchero, o no (Schubert suppose che fosse una destrina particolare). Nell'uva matura ma fresca si trova una mescolanza di destrosio e levulosio (zucchero invertito); il primo dei quali fermenta più tardi del secondo, che ha potere rotatorio in senso inverso. Quindi il polarimetro solamente non può servire, come suggerì Polech, a conoscere e misurare il modo col quale procede la fermentazione del mosto.

Se il vino devia a sinistra la luce polarizzata, egli è verosimile, che non vi sia stato aggiunto dello zucchero ordinario, sebbene lo zucchero di canna per l'inversione acquista proprietà sinistrorse (ma per l'alto suo prezzo è di rado aggiunto al mosto). Se il vino devia la luce polarizzata a destra, è da sospettarsi che dipenda da zucchero di fecola o da destrina aggiunta.

2° *Analisi dell'estratto di caffè di Nieuhaus*. Contiene 39,31 di zucchero di canna, 51,24 di acqua; 1,37 di ceneri; 9,55 materia estrattiva dal caffè.

La caffeina non giunge che gr.0,30 0/0, cioè la metà di quella contenuta nel caffè di buona qualità. L'aroma e la materia grassa mancano quasi affatto.

L. Vogt — *Determinazione dell'ossigeno nei gas delle camere di piombo*, p. 358-361;

Il gas, che esce dalla parte estrema delle camere di piombo attraversa una soluzione di bicromato di potassa, e una lisciva di potassa contenuta in due apparecchi di Liebig. Indi il gas non assorbito passa in un recipiente già riempito d'acqua bollita fredda, fornito di un tubo inferiore, per fare uscir l' acqua, e di tre tubi supe-

riori, uno per l'entrata, un secondo per l'uscita del gas, il 3° per potere introdurre dell'acqua nell'interno e costringere il gas ad uscire.

Per assorbire l'ossigeno l'A. adopera un grande eccesso di ossido ferroso sospeso nell'acqua: agita fortemente e spesso, ma occorre circa un giorno di tempo perchè l'analisi sia completa.

La formazione dell'acido solforico procede tanto meglio nelle camere di piombo quanto più la quantità dell'O contenuta nei gas che escono dalle camere si avvicina al 3 o 4 per %. Il più delle volte la quantità dell'ossigeno è stata di 1/10 solamente.

H. Ritthausen e R. Potti — *Ricerche sopra le combinazioni degli albuminoidi con l'ossido di rame,* p. 361-373.

Riproduciamo le conclusioni di questo lavoro, tali quali sono state formulate dagli autori.

1° Le sostanze albuminoidi sciolte nell'acqua pura o nell'acqua acidulata od alcalina (ad eccezione dell'albumina, che ancora non è stata provata), precipitate per mezzo dei sali di rame in un liquido possibilmente affatto neutro, si ritrovano inalterate, e il più delle volte precipitano intieramente.

2° Si formano combinazioni di queste sostanze proteiche con CuO, senza che possa sostituirsi l'ossido con acqua o con ammoniaca.

3° Tali combinazioni si sciolgono a bassa temperatura nella liscivia anche diluita di potassa caustica formando liquido colorato di azzuro violetto, e sono quindi precipitate di nuovo dagli acidi senza alcuna alterazione, quando il liquido si porta alla neutralità.

4° La quantità di CuO, che una sostanza albuminosa può assorbire per dar origine ad una combinazione solubile, è più limitata, di quello che dopo la soluzione rimane allo stato di idrato di rame come residuo.

5° La quantità di CuO con la quale si uniscono i diversi corpi albuminosi per formare le suindicate combinazioni è diversa, e può essere ammessa che essa stia in stretta relazione delle diverse composizioni degli albuminoidi.,

6° Poichè cotali combinazioni senza difficoltà si raccolgono ed assumono allo stato di secchezza forma comoda per l'analisi, si può trarre profitto dalla loro precipitazione dai liquidi contenenti materie albuminose miste od altre per l'analisi quantitativa: dal peso dell'azoto contenuto nel precipitato si calcola la quantità della materia albuminoide. In date circostanze il modo di comportarsi del CuO con le sostanze proteiche disciolte, può servire da sè solo per separarle in modo completo dai liquidi.

Gli autori hanno sottoposto ai loro esperimenti la conglutina: la glutin-caseina (estratti dai semi del ricino); la latte-caseina; le materie albuminoidi del glutine solubili nell'alcoole (gliadina, albucedina).

H. Ritthausen — *Di una sostanza somigliante all' asparagina delle veccie,* p. 374-375.

L'autore ha trovato nelle veccie nere una sostanza cristallizzata $C_8H_{16}Az_3O_6$; che ha delle rassomiglianze coll'asparagina, ma non dà acido aspartico. Ne continuerà lo studio, e cercherà di riferire meglio le proprietà e la composizione.

E. Budde — *Azione della luce sul cloro libero,* p. 376-384.

L'A. ebbe già ad osservare che i raggi luminosi di elevate refrangibilità dilatano in modo notevole il Cl libero ed il bromo. Ora egli ha ripreso l' esame di questo fatto, e per le nuove ricerche ha costruito un apparato, che chiama *clorotermoscopio*, che consiste in un termometro differenziale di Leslie, con una palla piena di cloro, l'altra di aria; e come indice a separatore adopera una piccola colonna di acido solforico, che scorre lungo il braccio orizzontale dell'apparato, su cui trovasi fissata una scala.

Esponendo l'apparato alla luce se il cloro e l'aria fossero ugualmente dilatate, l'indice dovrebbe star fermo; se invece l' indice si muove da una parte, ciò dimostra che più si è dilatato il gas contenuto nella parte opposta.

La dilatazione è massima per l'azione della luce solare; un poco minore se i raggi solari traversano un vetro azzurro; molto minore se il vetro è rosso: quindi i raggi molto refrangibili sono quelli che esercitano la maggiore influenza.

Due termometri (già comparati) rinchiusi l'uno in un recipiente pieno di cloro, l'altro in altro vaso pieno di aria, si riscaldano inegualmente: più si riscalda il termometro circondato dal cloro.

Il cloro assorbe completamente i raggi di elevata refrangibilità: questi si trasformano in calore che irradia sotto la forma di onde oscure e lunghe. Per questo il suo potere emissivo è molto piccolo, il calore assorbito non può che lentamente irradiare, e porta un notevole inalzamento di temperatura. Come la soluzione del jodio nel CS_2 si comporta con la parte visibile dello spettro, così il cloro si comporta con la parte dello spettro che è al di là del verde.

Il cloro, adunque, subisce per l'azione dei raggi molto refrangibili una dilatazione molto pronunziata, per il riscaldamento a cui l'assorbimento e la trasformazione dei raggi stessi dà luogo.

L'autore ritiene come molto probabile che la luce produca un rilassamento nella forza che tiene uniti gli atomi componenti le molecole del cloro.

Hlasiwetz e I. Habermann — *Sopra i corpi proteici*, p. 150.

Rich. Maly e Iul. Donath — *Contribuzione alla chimica delle ossa*, p. 413-441.

C. Göpner — *Sulla composizione chimica del cloruro di calce.*

Uno dei fatti molto oscuri relativi alla produzione del cloruro di calce è questo: *il cloruro di calce di due diverse preparazioni, presenta composizione differente.* I fabbricanti di cloruri scoloranti sanno infatti che seguendo sempre le stesse prescrizioni e le stesse cure si ottengono sempre prodotti assai differenti; di maniera che bisogna ad ogni preparazione stabilire la quantità di cloro attivo che contengono. Ciò dipende dalla scomposizione cui vanno soggetti i costituenti del cloruro di calce, che avviene anche prima di toglierlo dalle camere nelle quali si produce. Le variazioni che si verificano nelle quantità del cloro attivo, della calce idrata e cloruro di calcio, anche usando ogni cura nella preparazione non possono imputarsi agli errori dell'osservazione.

Il cloro e la calce non sono senza azione quando si pongono a contatto in stato di assoluta secchezza; ma si ottiene un buon prodotto quando la calce spenta è unita con 85 % di acqua non combinata (Ad. Rose). La calce idrata attrae in questo stato di umidità energicamente l'anidride carbonica: la presenza del carbonato di calce è una delle cause delle differenze sopraccennate. Il biossido di manganese contiene dei carbonati, e questi danno CO_2 nei primi momenti dell'azione dell'HCl.

L'autore ha verificato che il cloro trascina seco dell'HCl, e questo influisce certamente sulla composizione del prodotto.

Il cloro agisce sul carbonato di calcio umido nel modo indicato dalla seguente equazione: $CaCO_3+4Cl=Cl_2O+CaCl_2+CO_2$. *Il cloruro di calce* preparato con calce pura conteneva 2,8 di Cl allo stato di $CaCl_2$: preparato con calce mescolata con egual peso di carbonato conteneva 7,83 di Cl allo stato di $CaCl_2$; purificando il cloro dall'acido cloridrico che ordinariamente l'accompagna, *il cloruro di calce* non contiene che 1,29 al più di Cl allo stato di $CaCl_2$. Per conseguenza il cloruro di calcio almeno in parte deriva dal carbonato di calce che si trova nella calce per incompleta decarbonatazione, o per assorbimento dell'CO_2 dell'aria, o di quello che proviene dal biossido di manganese. Il *cloruro di calce* ottenuto con cloro lavato semplicemente con acqua contiene molto $CaCl_2$: se invece il cloro si lava accuratamente con acqua e si fa passare per un tubo pieno di MnO_2 il prodotto contiene 1/4 circa del $CaCl_2$ che si forma nel primo caso. L'acido cloridrico gassoso agendo per 1 ora sulla calce idrata dà luogo ad una massa in cui si trova ancora 60 % di calce non alterata: anche aggiungendo un corpo inerte (quarzo) resta sempre molta calce non saturata.

Nelle fabbriche l'HCl essendo mescolato con grande quantità di cloro deve agire anche meno energicamente: di più il $CaCl_2$ che va formandosi oppone una certa resistenza all'azione del Cl come a quella dell'HCl.

L'idrato di calce che si trova sempre nel cloruro decolorante solido, come è naturale è una parte di quello posto a reagire col cloro: il cloruro di calce liquido, invece, non contiene idrato di calce, perchè solamente quando il Cl agisce sul latte di calce può attaccare fino all'ultima particella di cloro. Polverizzando il cloruro di calce che sembra saturo di cloro e sottoponendolo di nuovo all'azione del cloro aumenta un poco la quantità del cloro attivo. Un cloruro che aveva per titolo 36,89 di Cl attivo dopo 5 ripetuti trattamenti salì a 38,54 di Cl attivo.

L'acqua che trascina seco il cloro, e quella che si libera dalla calce è in parte ritenuta della combinazione scolorante $CaOCl_2$, in parte si volatilizza per il calore della reazione. Il cloro agendo sull'idrato di barite dà svolgimento di calore, e di vapore acquoso: rimane anche in questo caso 28,5 % di barite libera. Nelle fabbriche il $CaCl_2$, che si forma per l'azione dell'HCl alla superficie della calce distesa nelle casse, dà origine ad una crosta, che si rompe con agitatori di legno ciò che agevola l'assorbimento del Cl.

Si è creduto che il $CaCl_2$ non si libera nel cloruro scolante, asserendo che l'alcole assoluto non ne discioglie. Invece l'esperienza ha provato il contrario. L'alcoole è però subito attaccato e scomposto. Fresenius lissiviando con acqua il cloruro di calce provò che il $CaCl_2$ è soltanto meccanicamente mescolato, e non combinato con altra sostanza. Lo stesso ottenne l'autore, che trovò ancora che l'acqua esaurisce più presto il $CaCl_2$, che il composto che contiene il cloro attivo. Si è detto che il $CaCl_2$ non è libero perchè il cloruro di calce non è deliquescente; ma la verità è che attrae assai bene l'umidità e a poco alla volta cade anche in deliquescenza.

Il cloro non agisce immediatamente sulla calce; esso entra in azione mercè l'umidità della calce, cioè dopo alcuni minuti; indi la reazione procede energicamente, e termina lentamente. Ebell, collaboratore di Göpuer, ha molto bene dimostrato questo procedimento della reazione.

L'autore conferma l'osservazione di Bolley che l'ossicloruro di calcio col cloro dà origine a cloruro decolorante; aggiunge però l'umidità favorisce l'assorbimento del cloro. La calce libera è difesa dall'azione del cloro e dell'acido cloridrico, dal $CaCl_2$.

Che la combinazione dotata di potere scolorante sia *l'ipoclorito di calcio*, sembra verosimile, ma non sperimentalmente dimostrato: poichè, fin quì, mancava il modo per distinguere il cloro dall'acido ipocloroso. Ora invece, mercè il processo di Wolters (vedasi l'articolo che è seguente al presente) ciò si può conseguire mercè il mercurio metallico; il quale agitato con acqua clorata si converte in cloruro mercuroso (Hg_2Cl_2), con soluzione di acido ipocloroso dà un ossicloruro cristallino, bruno insolubile; mentre nel liquido rimane disciolto piccola quantità di cloruro mercurico. Or bene, distillando una soluzione di cloruro di calce con piccola quantità di acido cloridrico o azotico, ed agitando il liquido distillato con Hg, ha mostrato di contenere cloro, e non acido ipocloroso. L'CO_2 si comporta come l'HCl: l'intermedio dell'acqua è necessario perchè l'CO_2 possa scomporre il cloruro di calce solido. La soluzione del cloruro di calce trattata con CO_2, indi distillata, dà per lo contrario, un liquido che contiene molto cloro e poco acido ipocloroso; la quantità di questo acido aumenta, prolungando l'azione di CO_2. L'autore crede che provenga da una reazione secondaria: cioè sarebbe il Cl divenuto libero, che agendo sul carbonato di calce produrrebbe l'acido ipocloroso. In somma l'autore giudica che nel cloruro di calce non possa trovarsi *ipoclorito di calcio*: come è stato ammesso anche da altri chimici esso deve contenere il prodotto dell'addizione del Cl con la calce $CaOCl_2$: prodotto di addizzione che si forma con separazione d'acqua, indipendentemente dal $CaCl_2$. Cogli acidi minerali dà Cl libero ($CaOCl_2+H_2SO_4=SO_4Ca+Cl_2+OH_2$); con i corpi riduttori si converte in $CaCl_2$ ed una sostanza soprassodata. Questo stesso pr-

dotto d'addizione (1) posto a contatto coi carbonati alcalini dà origine ad ipoclorito alcalino:

$$CaOCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + NaOCl + NaCl.$$

Tanto la soluzione degli ipocloriti alcalini, quanto quella del *cloruro di calce* agitati con Hg producono ossido di mercurio; che producesi a causa di diverse reazioni:

$$NaOCl + Hg = HgO + NaCl; \quad CaOCl_2 + Hg = HgO + CaCl_2$$

L'odore speciale del *cloruro di calce* è quello stesso che presenta il Cl libero mescolato con grande quantità di aria, e dipende dalla lenta azione che il CO_2 dell'aria, sopra di esso esercita.

Un *cloruro di calce*, che nello stato suo naturale contiene 15,27 % di acqua, dava dopo essere stato seccato sull'SH_2O_4, nel vuoto e a freddo, ancora 10,930 % di acqua. In tale cirrcostanze il cloruro di calcio contiene $2H_2O$, e la calce ritiene sempre H_2O. Nel cloruro di calce si contiene:

8,63 % $CaCl_2$	corrispondente a	2,799 % di acqua
18,54 di CaO		5,959 » »
		8,758 %

Per la combinazione scolorante $CaOCl_2$(43,42 % del cloruro di calce) rimangono quindi 2,172 % d'acqua; cioè meno di $1/4 H_2O$.

Berzelius avvertì che a 18° C. il cloruro di calce si scomponeva; Bobiene asserì che poteva scaldarsi fino a 50° senza pericolo: la soluzione acquosa del cloruro di calce con l'ebollizione perde lentamente il suo potere scolorante. Il Cl secco non agisce sulla calce anidra: è necessario che intervenga l'acqua (8 % più di quella che si richiede per formare l'idrato di calce).

L'idrato baritico che contiene molta acqua dà un cloruro scolorante che contiene 93,02 % di sostanze attive (la calce non dà che 70 % di combinazione scolorante).

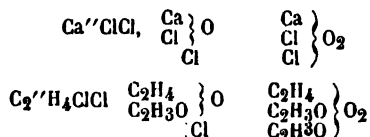
Il cloro umido facilita la formazione del composto $CaOCl_2$.

Per determinare il cloro attivo del *cloruro di calce* l'A. agisce in tubi chiusi la sua polvere seccata sull' H_2SO_4 in acido acetico: metà del cloro attivo sostituisce parte dell'idrogeno dell'acido acetico, l'altra metà si converte in HCl. Si valuta tutto il cloro del $CaCl_2$ e del ClH con il nitrato d'argento; in altre porzioni si determina

(1) *Son molti e molti anni che si dubita che il* cloruro di calce *del commercio non sia come in generale si ammette un misto di* $CaCl_2$ *e di* $CaCl_2O_2$.

Nel trattato di chimica di Odling (Erlangen 1865), a p. 59 si trova nettamente dichiarato che quando Cl_2 *agisce sopra* CaH_2O_2 *in polvere si forma la combinazione* $Ca\left\{\begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix}\right.$, *che egli chiama cloridrina dell'ipoclorito di calcio, perchè intermedia tra* $CaCl_2$ e $CaCl_2O_2$; *e corrispondente alle cloridrine dell'etilene acetilico:*

$$Ca''ClCl, \quad \left.\begin{matrix}Ca\\Cl\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}Ca\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$$
$$\quad\quad\quad\quad Cl$$

$$C_2''H_4ClCl \quad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$$
$$\quad\quad\quad\quad Cl$$

Göpuer non cita l'opinione di Odling, da altri prima accennata. In concreto, però non mi pare che la combinazione scolorante $CaOCl_2$, *che contiene il* cloruro di calce, *possa considerarsi come un semplice prodotto d'addizione.* F. Sestini.

il $CaCl_2$ nel modo ordinario, cioè senza trattarlo con acido acetico. Resultati di un'analisi.

$$\left.\begin{array}{ll} CaOCl_2 & = 69,620 \\ CaCl_2 & = 0,438 \\ CaO & = 18,813 \\ H_2O & = 10,650 \end{array}\right\} 99,521.$$

W. Wolters — *Qualitativa e quantitativa determinazione dell'acido ipocloroso in presenza del cloro, dell'acido cloroso e dell'acido clorico.*

L'acido ipocloroso libero in soluzione acquosa agitata con Hg produce ossicloruro di mercurio; il cloro nelle stesse condizioni dà cloruro mercurioso. Se sono mescolati insieme, ma il Cl non è in grande quantità, si formano due prodotti, uno gialliccio $(HgCl_2)_2+HgO$? e l'altro scuro (HgO_2+HgCl_2?). Se il Cl è molto, e l'HClO poco allora la reazione e incerta è bisogna scomporre l'ossicloruro con gli acidi, filtrare e ricercare nel liquido filtrato coll'Hg l'HClO. Gl'ipocloriti a contatto dell' Hg producono ossido giallo, che a poco a poco diviene rossastro.

I cloriti ed i clorati non hanno alcuna azione sull'Hg.

Queste reazioni servono di base ad un nuovo metodo per determinare l'acido ipocloroso, ed il cloro attivo del *cloruro di calce*, anche in presenza del Cl libero, dei cloriti e dei clorati. Agitando il liquido, ove sono disciolte quelle sostanze, con Hg in eccesso, in 5 minuti si scompone l'acido ipocloroso ed i suoi sali.

L'ossido di mercurio può disciogliorsi con HCl e determinarsi allo stato di Hg_2Cl_2 e dal peso dell'Hg trovato in soluzione si può calcolare la quantità dell' acido ipocloroso; giacchè 1 atomo di Hg corrisponde a 2 mol. di acido ipocloroso, o a 2 atomi di cloro attivo del *cloruro di calce*. Il Cl libero non disturba questa determinazione: l'Hg_2Cl_2 cui essa dà origine non si discioglie nell'HCl e rimane indietro. Siccome i cloriti e i clorati non agiscono sul mercurio, se nonchè dopo l'aggiunta dell'HCl, e danno allora anche essi cloruro mercurico: così si può trarre profitto anche di questo metodo per determinare la quantità degli stessi sali, e per separarli dagli ipocloriti e dal cloro attivo del *cloruro di calce*. L'A. allega diverse analisi, che provano la bontà del metodo analitico da lui trovato.

Prof. Wiedemann — *Comunicazioni del Laboratorio.*

I. L. Loessner — *Azione del* $PhCl_3$ *e del cloruro di benzoile sopra il solfocianuro di potassio.*

L'A. facendo agire $PhCl_3$ con solfocianuro di K sciolto nell'alcoole ha ottenuto un corpo $C_8H_{18}Az_4S_4O$, cristallizzato in aghi bianchi. Col cloruro di benzoile ha ottenuto invece una sostanza C_8H_9AzSO cristallizzato in aghi gialli.

II. A. Kretzschmar — *Dell'ossisolfocarbonato di ammononio.*

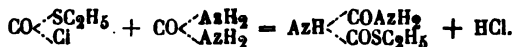
Berthelot dalla reazione dell'AzH_3 con l'ossisolfuro di carbonio ottenne un corpo che giudicò per carbonato ammonico in cui S sostituisce O L' A. prepara quella sostanza con vantaggio sciogliendo l'AzH_3 nell'alcoole assoluto e saturando il liquido con gas CSO: lava i cristalli con etere rapidamente, giacchè a contatto dell'aria ingiallisce e produce AzH_4S. L'analisi ha dato C 12,5 %; H 6,2: la formola $COSAz_2H_6$ richiede 12,76 C, e 6,38 H. Cogli acidi allungati si scompone e dà origine a CSO_2. Scaldando a 100° la soluzione acquosa di quella sostanza non si forma traccia di solfocianuro di ammonio, ma bensì l'AzH_4S e carbonato di ammonio: mentre se contenesse il radicale CS dovrebbe, secondo le operazioni di Salmon, formarsi solfocianuro. Scaldando quel corpo tra 130 e 140 si libera una mol. di H_2S. Quindi anche questa reazione non si può interpretare che ammettendo la formola $CO\left\{\begin{array}{l}SAzH_4\\AzH_2\end{array}\right.$. In quest'ultimo caso formasi dell' urea $CO\left\{\begin{array}{l}SAzH_4\\AzH_2\end{array}\right. - H_2S = CO\left\{\begin{array}{l}AzH_2\\AzH_2\end{array}\right.$.

III. B. Petzsch e F. Salomon — *Preparazione dell'etere allofanico solforato.*

Se ne ll'etere allofanico si sostituisce 1 at. *O* con 1 at. *S*, secondo il luogo che occupa l'O sostituito si possono avere tre isomeri:

$$\text{I. } AzH \begin{cases} COAzH_2 \\ COSC_2H_5 \end{cases} \quad \text{II. } AzH \begin{cases} COAzH_2 \\ CSOC_2H_5 \end{cases} \quad \text{III. } AzH \begin{cases} CSAzH_2 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$$

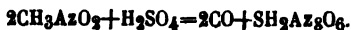
L'A. è riuscito ad ottenere il primo riscaldando quantità equivalenti di urea e di cloruro di carboni-sulfetile:

$$CO \langle {SC_2H_5 \atop Cl} + CO \langle {AzH_2 \atop AzH_2} = AzH \langle {COAzH_2 \atop COSC_2H_5} + HCl.$$

Il prodotto fu purificato sciogliendo in alcool oppure in acqua bollente. L'analisi elementare confermò la composizione dell'etere allofanico solforato. Esso cristallizza in aghi prismatici lucenti, poco solubili nell'alcoole e nell'acqua fredda: fonde a 180°, senza scomporsi. Scaldato a 100° C. con AzH_3 acquosa convertesi in biuret, e dà odore di mercaptano: con la barite dà allofanato baritico.

Scaldato con anilina l'etere allofanico solforato si produce il corpo difenilato $C_{14}O_2Az_3H_{13}$. fusibile a 210°, già preparato da Hofmann

R. Preibisch—*Sul nitrocarbol,* (nota preliminare).

La comunicazione di V. Meyer sul modo col quale il nitroetano si comporta con l'acido solforico portava l'A. a dichiarare che egli ha studiato l'omologo nitrocarbolo, e che ha trovato che 2 mol. di nitrocarbolo si uniscono con 1 mol. di acido solforico, e mentre tutto il carbonio si separa allo stato di ossido di carbonio formasi solfato d'idrossilammina:

$$2CH_3AzO_2+H_2SO_4=2CO+SH_2Az_2O_6.$$

F. Sestini.

Sulla identità del cimene dalla canfora e dall'essenza di terebentina;

di E. PATERNO'

Allo scopo di stabilire meglio le nostre conoscenze sopra il cimene avevo intrapreso fino dal 1872 alcune ricerche sul cimene di varie provenienze, ed avevo dato notizia di ciò con una nota preliminare sopra i solfacidi del cimene dalla canfora (1), mentre che insieme al prof. G. Pisati pubblicavo una memoria sulla densità di più varietà di cimene (2). Nel frattempo però altri chimici coltivavano lo stesso campo e pubblicavano molte delle esperienze da me compiute ed altre che ero in via d' eseguire. Si è perciò ch'io credo di non dovere continuare più oltre nel mio lavoro, e di pubblicare subito alcuni dei risultati già ottenuti, e principalmente quelli che si riferiscono ai solfacidi del cimene dalla canfora e del cimene dall'essenza di terebentina, che io ho trovato perfettamente identici, mentrecchè le esperienze di Riban facevano sospettare fossero differenti. Infatti le esperienze concordi di molti chimici avevano condotto ad ammettere che il cimensolfato baritico dalla canfora cristallizzasse con $3H_2O$, mentre Riban rinveniva solamente $2H_2O$ nel corrispondente sale ottenuto dal cimene dall'essenza di terebentina (3).

CIMENE DALLA CANFORA. Fu preparato col processo indicato da R. Pott (4), cioè per l' azione del pentasolfuro di fosforo sopra la canfora; però vi ho introdotto una leggiera modificazione che rende molto facile e rapida l' operazione e che permette di trasformare in una sola volta un chilogramma e più di canfora. Col processo di Pott si prepara prima il pentasolfuro di fosforo e poi si fa reagire colla canfora : ora sanno tutti come sia violenta la

1) Gazz. chim. ital. t. III, p. 545.
2) Ibidem, t. III, p. 551.
3) Bulletin de la Societé chimique t. XX, p. 100 Gazz. chim. t. IV, p. 80.
(4) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. II, p. 121.

reazione fra il solfo e il fosforo, e non meno energica è quella che ha luogo fra il solfuro di fosforo e la canfora; se però si mischiano insieme le tre sostanze e si fanno compiere contemporaneamente le due reazioni allora non avviene nulla di. tuttociò. Si mettono in un pallone, capace di contenere il miscuglio, gr. 100 di fosforo rosso, gr 265 di solfo molito e gr. 780 di canfora, il tutto ben mischiato, e si scalda direttamente con una lampada a gaz: per il calore il miscuglio si fonde blandamente senza nessun fenomeno esterno che dia indizio di una reazione energica e quando tutto è fuso la reazione è già quasi completa e non resta che a fare bollire per alcune ore sino a che non si svolga più idrogeno solforato: allora si distilla il cimene. si tratta con soluzione di potassa, quindi si lava con acqua e si dissecca sul cloruro calcico ed infine si termina di purificarlo facendo bollire alcune volte col sodio e rettificandolo. Con questo processo partendo da chil. 3 di canfora, si può ottenere in due giorni chil. 1 di cimene distillato sul sodio e bollente fra 175 e 178° (senza correzione). Il cimene da me adoperato era a questo grado di purezza.

La trasformazione in solfacido si fa versando a poco a poco 5 parti di cimene in un miscuglio di 4 parti di acido solforico ordinario con 4 parti di acido solforico di Nordhausen; la reazione si compie agitando senza bisogno di riscaldare. Dopo una mezz'ora si diluisce con molta acqua, si separa il cimene rimasto inalterato e si trasforma in sale calcico neutralizzando a caldo con polvere di marmo. Dal sale calcico si ottengono poi gli altri sali.

Cimensolfato calcico. Questo sale si presenta in fogliuzze bianche non ben definite; è mediocremente solubile nell'acqua e si scioglie pure nell'alcool e l'etere. Due porzioni ottenute per cristallizzazione successiva, dopo aver tolto la prima cristallizzazione che conteneva del solfato calcico, hanno dato all'analisi i risultati seguenti:

1ª *porzione:*

Gr.2,085 di sostanza, per lo scaldamento a 160° in una corrente d'aria secca, hanno perduto gr.0,180 d'acqua;

Gr.0,4926 dal sale, disseccato a 160°, hanno fornito gr.0,1426 di solfato calcico.

2ª *porzione:*

Gr 3,5552 di sale, scaldato a 160°, hanno perduto gr0,3052 di acqua;

Gr.0,372 di sale secco hanno fornito gr.0,1066 di solfato calcico.

Questi numeri danno in 100 parti:

	1ª porzione	2ª porzione
Acqua	8,6	8,5
Calcio	8,5	8,4

La teoria pel cimensolfato calcico secco richiede:

8,5 p. % di calcio.

Per l'acqua la teoria richiede:

7,7 p. % per $2H_2O$
e 9,6 p. % per $2\,{}^1/_2 H_2O$

Cimensolfato baritico. Per prepare il sale baritico ho sciolto in acqua tutto il sale calcico, ho trattato con un piccolo eccesso di acido solforico, e dopo aver filtrato, ho neutralizzato con carbonato baritico; tornai a filtrare per separare il solfato baritico e svaporai a leggiero colore sino a cristallizzazione, separando diverse cristallizzazioni successive. Poi determinai l'acqua, il bario e la solubilità di queste porzioni successive.

Potei così ottenere due sali diversi; uno molto meno solubile e contenente poca acqua di cristallizzazione, l'altro mediocremente solubile e contenente $3H_2O$: quest' ultimo è quello già stato ottenuto da diversi chimici ed identico a quello che si prepara dal cimene dell'essenza di cumino: esso costituisce quasi la totalità del sale, mentre l'altro si forma in quantità veramente piccola.

L'analisi del sale meno solubile, che si presenta in isquame bianche, mi ha dato per l' acqua dei numeri compresi fra quelli che la teoria richiede per 1 e per $^1/_2$ molecola; il sale resiste bene all' azione del calore sino a 160°, al di là comincia a decomporsi. Per il bario ho ottenuto i seguenti risultati:

Gr.0,3905 di sostanza fornirono gr.0,1598 di solfato baritico, cioè:

Bario 24,06 p. %,

mentre la teoria richiede:

24,33 p. %.

Quest'analisi esclude il sospetto che avesse potuto trattarsi di un sale basico.

Per la solubilità ho trovato che 1 p. del sale ha bisogno per disciogliersi da 65 a 70 p. di acqua alla temperatura di 24°.

L'altro sale, che possiamo considerare come il sale normale ed al quale corrispondono tutti gli altri sali descritti in questa nota, si ottiene in masse leggerissime formate di fogliuzze madreperlacee.

Le analisi che ho fatto di tre porzioni successive di questo sale, mostrano ad evidenza che contiene $3H_2O$; ne trascrivo qui alcune:

I. gr.2,5993 hanno perduto a 160° gr.0,2307 di acqua;

II. gr.0,3387 di sostanza hanno fornito gr.0,140 di solfato baritico;

III. gr.0,4447 di sostanza hanno fornito gr.0,182 di solfato baritico.

Cioè in 100 parti.

	Esperienza			Teoria
	I	II	III	
Bario	—	24,35	24,06	24,33
Acqua	8,87	—	—	8,75

Per la solubilità ho ottenuto i seguenti risultati;

p. 100 di acqua sciolgono a 12° p. 2,7 di sale.

Beilstein e Kupffer (1) per lo stesso sale hanno trovato che 100 p. di acqua ne sciolgono a 16°,2 p. 2,6.

Cimensolfato piombico. Fu ottenuto dal sale barititico scomponendolo con acido solforico diluito, e neutralizzando il liquido filtrato con carbonato piombico puro; ne furono separate diverse cristallizzazioni successive, di due delle quali determinai l'acqua di cristallizzazione. I risultati ottenuti furono i seguenti:

I. gr.1,0884 di sale, riscaldato a 120° in una corrente d'aria secca, perdettero gr0,0852 di acqua;

II. gr.1,4923 di sale, scaldato come sopra, perdettero gr.0,1169 di acqua.

	I.	II.
Acqua trovata	7,82	7,83

La teoria per $3H_2O$ richiede:

7,86 p. %

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. 170, p. 282.

Il cimensolfato piombico cristallizza in piccole laminette bianchissime dotate di splendore madreperlaceo. Nell' acqua calda si scioglie considerevolmente; in quella fredda molto mene.

100 p. di acqua a 13° ne sciolgono 1,43 di sale: Beilstein e Kupffer per la temperatura di 16° trovarono che se ne scioglie p. 1,94.

Cimensolfato ramico. Questo tale fu preparato neutralizzando con carbonato ramico l'acido libero, ottenuto scomponendo con l'idrogeno solforato il sale piombico. Per lo svaporamento della sua soluzione si ottiene in una massa azzurra biancastra, molto leggera. Contiene dell'acqua di cristallizzazione che perde a 150° decomponendosi e diventando di color bruno cioccolatta.

Cimensolfato nichelico. Fu preparato sciogliendo a caldo dell'ossido di nichel nell' acido cimensolforico; cristallizza in belle pagliette di color verde pallido, le quali perdendo l' acqua di cristallizzazione divengono di color bianco tendente al giallo.

Gr. 1,5728 del sale scaldato a 160° in una corrente d'aria secca perdono gr. 0,2404 di acqua, cioè:

15,30 p. %

La teoria per $5H_2O$ richiede invece:

15,65 p. %.

Cimensolfato sodico. Questo sale fu ottenuto neutralizzando l'acido libero esattamente con del bicarbonato sodico; cristallizza in fogliuzze splendenti un poco untuose al tatto e si scioglie piuttosto bene nell'acqua.

I. gr. 2,029 di questo sale scaldato a 140° perdettero gr. 0,3635 di acqua;

II. gr. 2,2656 scaldato pure a 140° perdettero gr. 0,7879 di acqua.

Cioè in 100 parti:

	I.	II.
Acqua trovata	17,8	17,12

La teoria richiede:

per	$3H_2O$.	18,62
	$2^1/_2H_2O$	16,01

Dietro questi risultati sembrerebbe naturale di ammettere che il sale sodico contenga $3H_2O$ e che sia un poco efflorescente; ma debbo dire, in opposizione a ciò, che la determinazione I fu fatta dopo avere abbandonato per un mese all' aria libera sopra della carta bibula la stessa porzione di sale impiegata per la determinazione II. Del resto però questo sale perde molto facilmente la sua acqua di cristallizzazione in un atmosfera d' aria secca alla temperatura ordinaria.

Cimensolfato potassico. Non sono riuscito ad ottenere questo sale cristallizzato, ma sempre sotto forma di una massa bianca saponosa.

Acido cimensolforico. Si ottiene scomponendo il sale piombico con l' idrogeno solforato, e cristallizza in fogliuzze trasparenti facendo evaporare la sua soluzione nel vuoto della macchina pneumatica in presenza dell' acido solforico. Non ne ho determinato l'acqua di cristallizzazione.

Cimene dall' essenza di terebentina. Fu preparatore seguendo precisamente le indicazioni del Riban (1). La preparazione del solfacido fu fatta come per il cimene dalla canfora.

Ne ho preparato solamente i sali baritico e piombico. Nelle esperienze su questo cimene fui ajutato dal signor P. Spica.

Sale baritico. Cristallizza in laminette di apparenza perfettamente simile al sale fornito dal cimene dalla canfora.

Gr. 1,3292 pel disseccamento in una corrente d' aria secca a 160° perdettero gr. 0,1179 di acqua; cioè in 100 parti:

Acqua trovata 8,87;

mentre la teoria per $3H_2O$ richiede:

8,75.

Per la solubilità ho trovato che alla temperatura di 12° p. 100 di acqua ne sciolgono 2,5 del sale; mentre che alla stessa temperatura pel corrispondente sale del cimene dalla canfora avevo trovato che se ne scioglievano p. 2,7.

La piccola differenza più che ad errore di esperienza potrebbe attribuirsi al fatto che pel sale dal cimene dell' essenza di tere-

(1) Bulletin t. XX p. 100 e Gazz. chim. t. IV, p. 80.

bentina, avendo operato in quantità relativamente piccola, non riuscii a separare l'isomero meno solubile e contenente meno acqua, la cui formazione ho osservato col cimene dalla canfora.

Sale piombico. Cristallizza, come quello derivato dalla canfora, in laminette splendenti contenenti $3H_2O$. Infatti:

Gr. 1,2778 di sale per lo scaldamento a 120° perdettero grammi 0,1095 di acqua, cioè:

8,0 p. %

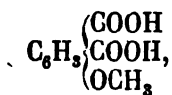
mentre la teoria richiede:

7,8.

Per la solubilità ho trovato che a 13° p. 100 di acqua ne sciolgono 1,42 di questo sale, risultato quasi identico a quello ottenuto col cimensolfato piombico dalla canfora, pel quale avevo trovato 1,43.

Io credo che le esperienze precedenti non possano lasciare più dubbio alcuno sulla identità del solfacido che si ottiene dal cimene dalla canfora con quello che si ottiene dal cimene dall'essenza di terebentina. Resta poi a conoscersi la causa per la quale Riban trovò nel cimensolfato baritico da lui esaminato una quantità d'acqua di cristallizzazione corrispondente a $2H_2O$; e resta pure a vedere se la stessa causa potè influire nelle esperienze di Fittica fatte col cimene dall'essenza di ptycholis e col cimene dal timol (1).

Prima di terminare mi resta a dire che da più tempo mi trovo di aver preparato gli eteri metilici dal timol dall'essenza di timo, e dal timol ottenuto dal cimene dalla canfora, allo scopo di esaminare e comporare gli acidi della composizione:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH,\\OCH_3\end{cases}$$

che per ossidazione debbono derivarne. Mi riserbo perciò di pubblicare i risultati di tali esperienze.

Dal Laboratorio dell'Università di Palermo, febbraro 1874.

(1) Berichte t. VI, p. 941 e Gazz. chim. t. III, p. 593.

Osservazioni intorno al perossido ed all'acido cromico;

di UGO SCHIFF

Negli Annali di Chimica vol. 169 p. 367 si trova una memoria sul perossido di cromo (biossido, ossido bruno), nella quale lo studente E. Hintz, sotto la direzione del Prof. Lotario Meyer, sottopone ad esame i differenti metodi proposti per la preparazione di quest'ossido.

Con 6 metodi Hintz, arriva a dei resultati più o meno soddisfacenti, cioè:

1) Decomposizione del nitrato cromico al calore.
2) Azione dell'acido sull'idrossido cromico.
3) Sovrascaldamento dell'acido cromico.
4) Riscaldamento dell'idrossido cromico all'aria.
5) Azione dell'iposolfito sodico sul dicromato potassico.
6) Azione del biossido d'azoto sulla soluzione allungata e calda dello stesso dicromato.

Hintz raccomanda in modo particolare quest' ultimo metodo e dice poi ch'egli non sia riuscito ad ottenere del perossido di cromo con un metodo, ch'io aveva proposto nel 1861 (Annali di Chim. vol. 120 p. 207) ed il quale consiste nell' evaporazione e sovrascaldamento di un miscuglio di dicromato potassico, acido ossalico ed acido nitrico.

Io invero non so come il sig. Hintz abbia operato per arrivare a questo resultato negativo. Mentre ch'io scrivo queste righe mi si trovano davanti due preparazioni di perossido cromico, che il Prof. Guareschi, adoperando il mio metodo, ha potuto ottenere in questi giorni senza difficoltà alcuna.

Facilmente si vede che il mio metodo è basato sull'antico metodo di Vauquelin, cioè la decomposizione del nitrato cromico al calore. Quei chimici i quali hanno adoperato questo metodo sapranno, come anco Hintz lo conferma, che la decomposizione del nitrato cromico puro non conduce facilmente ad un prodotto puro e la ragione n'è la distribuzione ineguale del calore nella massa. Mentrechè le ultime porzioni del nitrato si scompongono, una parte del perossido già formato, si trasforma in sesquiossido.

Io aveva trovato che tale inconveniente si può evitare mediante un espediente tante volte adoperato, cioè la mescolanza del nitrato

cromico con una sostanza inerte. Trovato questo fatto, si trattava dunque di trovare un mezzo per procurarsi facilmente una tale mescolanza intima, e di procurarsela possibilmente con sostanze vendereccie e senza la preparazione di un prodotto di passaggio. Ed ecco ora il metodo col quale credo di avere raggiunto il mio scopo.

Ad un miscuglio intimo di parti eguali di dicromato potassico ed acido ossalico cristallizzato, ambedue ridotti in polvere finissima, si aggiunge dell'acido nitrico concentrato, fino alla consistenza di una poltiglia piuttosto liquida. La mescolanza posta in vaso di ampia capacità viene scaldata leggermeute; la massa gonfia e segue una reazione abbastanza energica, la quale fa nascere una mescolanza di nitrato cromico con nitrato potassico. Questa massa si scalda ora per eliminare l'acido nitrico e quindi si mantiene a temperatura *al di sotto del punto di fusione del nitro* tanto che si sviluppano vapori rossi. Il residuo scuro spugnoso e friabile si stacca facilmente dal vaso e si lava con acqua per levare il nitro frammescolato. Rimane il perossido di cromo in forma di una polvere di colore bruno nerastro. Nella secnnda operazione ora eseguita, il Prof. Guareschi ottenne dal dicromato potassico commerciale circa il 40 per cento di perossido.

Se il sig. Hintz non è riuscito allo stesso resultato allora la causa ne sarà, ch'egli non si sia esattamente attenuto alla mia prescrizione e forse ch' egli non si sia debitamente reso conto della reazione da compiersi. Difatti da ciò ch' egli dice mi pare resultare avere egli soltanto riscaldata la mescolanza delle tre sostanze senza *sovrascaldarla* ed è chiaro che in tale caso non poteva ottenere altro di una soluzione mista dei due nitrati. Nel caso però ch'egli avesse scaldato troppo, in guisa di fare fondere il nitro, allora quest'ultimo invece di servire come sostanza inerte farebbe piuttosto da ossidante e si ripristinerebbe il dicromato potassico dal quale si è partito. Avendo però il nitro un punto di fusione abbastanza alto (verso 340°), si rincontra la temperatura giusta senza nessuna difficoltà ed ancora oggi dopo nuove esperienze fatte, come tredici anni fa, posso raccomandare questo metodo come assai semplice, speditivo ed economico per la preparazione del perossido di cromo (1).

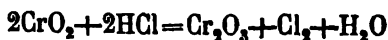
(1) Nella fusione della mescolanza di dicromato potassico e di cloruro sodico, come essa serve per la preparazione dell' ossicloruro cromico CrO_2Cl_2 feci l' osservazione, che alzandosi la temperatura della massa fusa sino alla volatilizzazione del

In modo simile alla formazione dei biossidi di manganese, di bismuto e di alcuni altri metalli, si forma anche il perossido di cromo coll' azione dell' ipoclorito calcico sopra il cloruro cromico violetto molto diviso e sopra l'idrossido cromico verde frescamente preparato. Queste reazioni però hanno interesse tutto al più come modi di formazione, e non sono atti alla preparazione del composto. Mi rincresce che il sig. Hintz non sia meglio riuscito nel verificare questa reazione, del resto facilmente ad eseguirsi. Una soluzione di allume cromico, trattata con soluzione alcalina di ipoclorito sodico dà soltanto dell'idrossido cromico verde.

Le analisi eseguite con perossidi di cromo preparati collo stesso metodo o con metodi differenti dimostrano, che la sua composizione varia in limiti molto ristretti, in seguito ad una piccola quantità di altri ossidi frammescolati.

Però la composizione si ravvicina assai a quella richiesta dalla formola CrO_2 ed ammessa questa composizione si aveva da molto tempo posta la questione, se l' ossido cromico bruno sia da confrontarsi ad altri perossidi come p. e. PbO_2, MnO_2 ecc. o se esso colla doppia o colla tripla formola sia da considerarsi come cromato cromoso $Cr(Cr'')O_4 = CrO,CrO_3$ o come un cromato cromico $Cr(Cr_2O_2)O_4 = Cr_2O_3,CrO_3$ o in un altro modo analogo. Mi pare che la formola CrO,CrO_3 possa escludersi da primo principio, non potendosi ammettere, che l'ossido cromoso così sommamente ossidabile si trovi in combinazione con un acido che cede l'ossigeno con tanta facilità. Quasi tutti i chimici che si sono occupati di questo composto avevano in mira di decidere tra queste formole.

Parlano in favore della natura di vero perossido le proprietà fisiche ed anco l'indifferenza chimica. La decomposizione al calore è simile a quella del perossido di manganese. Sviluppa del cloro col sale e l'acido solforico (Krneger). Secondo l'osservazione di Berzelius, confermata ora da Hintz, si sviluppa del cloro anche col gas cloridrico secondo l'eguazione:

$$2CrO_2 + 2HCl = Cr_2O_3 + Cl_2 + H_2O$$

cloruro sodico, una parte dell'acido cromico si scompone; il sesquiossido si scioglie nel sale fuso e cristallizza al raffreddamento lento in bellissimi cristallini iridescenti i quali sospesi nell'acqua ed esposti alla luce diretta del sole offrono un aspetto magnifico. Questo sesquiossido cristallizzato, è molto diviso e viene appena attaccato dagli acidi. Mi si dice ch' esso sia stato fabbriccato anche industrialmente per servire da polvere per bronzare.

ed il cloro, secondo Hintz, vi si combina direttamente formando CrO_2Cl_2 e $Cr_3O_6Cl_2$(1). Si può citare finalmente che l'ossido bruno si combina direttameate con alcuni acidi.

Contro la natura di vero perossido, parla la mia osservazione che l' ossido di cromo bruno non tinge in azzurro la tintura di guaiaco, mentrechè quasi tutti i veri perossidi lo fanno. L' ossido bruno si può ottenere direttamente coll'acido cromico e l'idrossido cromico (Maus) e anche con metodi che accennano ad una doppia decomposizione, così coll'azione del cromato bipotassico sul sesquicloruro o solfato cromico o anche sull' allume cromico. Ed a quest' ultimi modi di formazione si aggiunga che Fairrie (1851) ed Elliot e Storer (1861) potevano ottenere i composti $CrAl_2O_6$,$CrFe_2O_6$ e $CrMn_2O_6$ sostituendo all' allume cromico gli allumi alluminico ferrico e manganico. L'ossido cromico bruno, si è massime quello preparato per via umida, si presta alla doppia decomposizione p. e. coll'acetato piombico o coll' acido arsenico. Esso finalmente si decompone lentamente nel lavaggio prolungato coll' acqua, cedendo a quest'ultima dell'acido cromico e lasciando infine dell'idrossido verde. È questa decomposizione provocata dall' aequa, che rende difficile la preparazione di composti di composizione esattamente eguale. Si osserva però che i preparati a secondo il metodo adoperato non si decompongono colla medesima facilità. Mentre che gli ossidi bruni preparati coll'azione dell'acido cromico o dell' ipoclorito calcico sull'idrossido si scompongono rapidamente, poteva lavare un grammo dell'ossido preparato col mio metodo durante sei settimane di continuo, senza che la decomposizione era completa e colla reazione assai sensibile ch'io descriverò più in basso pote-

(1) Quest' ultimo ossicloruro fino ad ora sconosciuto, è stato ottenuto da Thorpe (1870) riscaldando l'ossicloruro CrO_2Cl_2 in tubo chiuso a 180-190°.

Thorpe gli dà la formola: $\left.\begin{matrix} CrO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. \\ CrO_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} Cr$ confrontandolo al clorocromato magnesico di Peligot colla formola: $\left.\begin{matrix} CrO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. \\ CrO_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} M''g$. Se si riflette però che la formola del composto magnesico non è nient'altro che la formola del sale potassico $CrO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\OK\end{matrix}\right.$ riferita ad un metallo bivalente, si verrà alla conclusione che il cromo nell'ossicloruro di Thorpe non può avere la stessa funzione chimica, come il magnesio, ed il potassio nei sali di Peligot. Questo conferma anche il modo di formazione e le proprietà di tale ossidazione.

vasi anche dopo tanto tempo dimostrare che le acque di lavaggio continuavano ad asportare dell' acido cromico. I fatti fino ad oggi conosciuti non permettono di decidere definitivamente sulla formola dell'ossido bruno di cromo; forse sotto questo nome comprendonsi differenti sostanze, che sono o perossido o cromato cromico a secondo il modo di preparazione. Bisogna però confessare che la maggior parte degli argomenti parla in favore della formola di un cromato cromico ed anche i fatti che parrebbero parlare in favore del vero perossido si possono senza seria difficoltà spiegare coll'ammissione di una formola meno semplice.

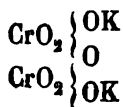
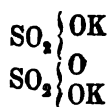
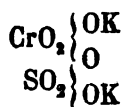
Come indicatore dell'acido cromico nelle acque di lavaggio servì al principio il colore giallo ed il suo passaggio a verde dopo trattamento coll'alcool e l' acido solforico. Ma ben tosto m' avvidi che, non volendo adoprare strati troppo spessi di liquido, non si va al di là di $1/_{10,000}$: cioè 1 decigr. nel litro; anche guardando a traverso un tubo da saggio di 25cm. di lunghezza il colore giallo resp. verde non si distingue più al di là di $1/_{30,000}$. Molto sensibile è la reazione dell'acetato piombico, massime se la soluzione è leggermente alcalina, ma anche qui il limite è facilmente raggiunto. Di una sensibilità incomparabilmente maggiore è la colorazine azzurra, che la tintura di guaiaco assume sotto l'azione dell'acido cromico e di molti altri ossidanti. (1) La presenza di una piccola quantità di acido solforico purissimo aumenta la sensibilità ad un grado, che non avrei creduto di potere raggiungere. Adoperai una soluzione frescamente preparata di una parte di resina di guaiaco in 100 parti di alcool al 60 % e principiai con una soluzione di 80 mgr. di cromato potassico giallo in un litro d' acqua al quale aggiunsi ancora 3 a 4 cc. di acido solforico. Questa soluzione contiene $1/_{100,000}$ dì acido cromico, cioè 1 mgr. per ogni 25 cc; $1/_{10}$ di cc. aggiunto in cassolina di porcellana a poche goccie della tintura

(1) La tintura di guaiaco è già stata proposta da altri come indicatcre delle ultime traccie di cloro nell'imbianchimento e ha all'incirca la stessa sensibilità come la reazione col nitrato argentico. La sensibilità per la soluzione acquosa d'iodio trovai assai minore. Poteva dimostrare la presenza di minime traccie di acido nitrico nell'acido solforico, se versava l'acido piuttosto concentrato sopra pochi grammi di limatura di ferro in un tubo da saggio e se feci arrivare i gas sprigionati in un poco di tintura di guaiaco. La reazione è più sensibile di quella ben nota col cristallo di solfato ferroso. Non so se altri ha già fatta l'osservazione che la tintura di guaiaco perde a poco a poco la sua sensibilità, massime se la tintura si conserva alla luce. Anche la stessa resina solida diviene meno sensibile coll' andare del tempo ed un campione di resina proveniente dal secolo scorso e trovandosi nella collezione del laboratorio fiorentino fu trovato affatto inservibile.

dà ancora un colore azzurro intenso. Tale soluzione allungata al quarantesimo, cioè a un milligr. nel litro, dà sempre una reazione distinta, che sparisce dopo pochi secondi. Avendosi acquistata un poco di pratica si riesce a produrre la reazione con $^1/_{10}$ di cc. di questa soluzione, cioè si mette ad evidenza $^1/_{10000}$ di milligrammo di acido cromico.

Se si tratta di queste soluzioni allungatissime, allora si deve ad ogni saggio aggiungere una goccia di acido solforico. La sensibilità di questa reazione raggiunge quella delle reazioni spettroscopiche e soprapassa molte di esse. Per mezzo di essa si dimostra direttamente la solubilità dei cromati di bario e di piombo nell'acqua distillata. A maggior riprova di ciò che la reazione in quelle soluzioni allungatissime è veramente prodotta dall'acido cromico, verificai che dopo la riduzione dell'acido cromico con poche goccie di alcool la soluzione non agiva più sulla tintura di guaiaco. É anche per questa ragione che nell'agitare le soluzioni acide allungatissime non si deve chiudere l'apertura del tubo col dito. Osservai alcuni casi di riduzione dovuta senza dubbio a qualche materia organica staccatasi dalla pelle.

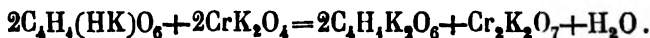
Quei metodi di preparazione del perossido di cromo, nei quali soluzioni di dicromato potassico si trattano con corpi riducenti, (iposolfiti, solfiti, fosforo ecc.) diedero occasione a qualche osservazione atta a servire nella discussione di un'altra questione tuttora oggetto di controversia. Credo che oramai i chimici saranno d'accordo nel considerare i sali:

$$\begin{matrix} CrO_2\left\{\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\right. \\ CrO_2\left\{OK\right. \end{matrix} \qquad \begin{matrix} SO_2\left\{\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\right. \\ SO_2\left\{OK\right. \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CrO_2\left\{\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\right. \\ SO_2\left\{OK\right. \end{matrix}$$

Dicromato — *Disolfato* — *cromosolfato potassico*

come sali neutri, almeno se essi si trovano allo stato solido ed anidro ed io credo pure, che alcune reazioni da me trovate nel 1862 (Annali di Liebig vol. 126 p. 167) e nelle quali questi sali si formano in seguito a doppie decomposizioni, servono ad appoggiare la neutralità di quei composti. Ma dall'altra parte si sa che il disolfato potassico si scioglie nell' acqua in forma di due molecole di solfato acido e che secondo Berthelot, si decompone persino quest'ultimo, se si aggiunge quantità maggiore di acqua. Si sa poi che anche il cromosolfato non è più stabile, se vi si ag-

giunge più della quantità di acqua fredda strettamente necessaria alla soluzione. È tuttora controversia come si debba considerare la soluzione acquosa del dicromato. All' occasione della preparazione del perossido di cromo si fece l'osservazione che la maggior parte dei reattivi riducenti non agiscono sul cromato neutro, ma bensì sul cromato rosso e da ciò si potrebbe desumere che il dicromato in soluzione non sia un sale neutro, ma forse un sale acido o anche una mescolanza contenente dell'acido cromico libero. Ma come tale esso non si comporta p. e. nella maggiore parte delle doppie decomposizioni saline ed io posso contribuire a questa discussione con una reaziona assai singolare ed inaspettata.

È conosciuto con quale facilità il tartrato potassico neutro cede la metà del metallo anche ad acidi deboli o a sali acidi per formare il bitartatro poco solubile. Così anche una soluzione di ossalàto, citrato, malato ecc. acido produce subito un precipitato di cremor di tartaro nelle soluzioni non troppo allungate di tartatro bipotassico. A maggiore ragione il cromato rosso dovrebbe agire nello stesso modo, se la sua soluzione contenesse un sale acido o dell' acido libero. Invece si osserva che i due sali *non* si scompongono e che il cromato rosso si comporta in questo caso come un sale neutro. Ma ancora di più, se a soluzione di cromato giallo (neutro) si aggiunge del bitartatro potassico, allora si forma del dicromato e del tartatro bipotassico:

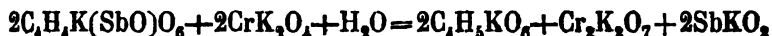
$$2C_4H_4(HK)O_6+2CrK_2O_4=2C_4H_4K_2O_6+Cr_2K_2O_7+H_2O.$$

Per questa ragione il cremore di tartaro è abbastanza solubile in una soluzione di cramato giallo ed operandosi con soluzione alquanto concentrata e calda, si vede col raffreddamento deporsi una cristallizzazione di cromato rosso.

Un'altra osservazione riguardo una decomposizione assai singolare tra cromato neutro e tartrato neutro, ed ove si forma un'altro tartatro neutro accanto a dicromato, ho fatto già molti anni fa. Essa si riferisce alla decomposizione tra il cromato potassico giallo ed il tartrato antimonico-potassico. Mescolandosi le due soluzioni allora la reazione si compie già a freddo; il liquido si colora in verde senza sviluppo di gas ed anche a caldo non si forma nessun precipitato, nè si forma acido o alcali libero. I soli prodotti della reazione sono antimoniato potassico, tartrato bipo-

co e tartrato cromopotassico. Il risultato finale della reazione poco complicata può essere espresso colla equazione:

$$3C_4H_4K(SbO)O_6+2CrK_2O_4=3SbKO_3+C_4H_4K_2O_6+2C_4H_4K(CrO)O_6.$$

Questo risultato finale però viene raggiunto in tre o quattro fasi, delle quali la prima deve essere:

$$2C_4H_4K(SbO)O_6+2CrK_2O_4+H_2O=2C_4H_5KO_6+Cr_2K_2O_7+2SbKO_2$$

Nelle fasi ulteriori il dicromato agisce ossidando sullo antimonito potassico, trasformandolo in antimoniato (1) e le basi liberate in seguito di tale ossidazione (potassa e ossido cromico) trasformano il bitartrato nei due tartrati neutri sopra menzionati.

Il passaggio del bitartrato potassico a tartrato neutro in seguito alla formazione di un cromato acido o di un acido libero abbastanza energico (come nella prima reazione) oppure la formazione di cromato acido sotto l' azione di un acido così debole come l' acido antimonioso ed in presenza di un tartatro neutro (come nella seconda reazione), sarebbe in disaccordo con tutti i fatti fino ad ora osservati riguardo i tartrati. Queste decomposizioni si spiegano soltanto quando il cromato potassico rosso si considera, come un sale neutro. Ci sarebbe è vero ancora un altro modo per spiegare i fatti ora citati, se cioè nella soluzione del cromato rosso si volesse ammettere dell' anidride cromica libera ed incapace di agire come acido; ma non disponiamo fino ad ora di osservazioni atte alla discussione di questa possibilità.

---

(1) L' ossidazione dell'ossido antimonico col dicromato potassico fu più tardi adoperata per il dosamento volumetrico di quest'ossido, ed in seguito anche per il saggio del tartaro stibiato, dopo che era di nuovo dimostrato che in questa reazione l'acido tartarico non subisce ossidazione e non impedisce neppure l'ossidazione dell' acido antimonioso (V. le osservazioni di Kessler nel giornale di Chim. analitica vol. 2 p. 169-280 e 383).

SOMMARIO DI GIORNALI

Archives des sciences physiques et naturelles

t. XLVI e t. XLVII da aprile ad agosto 1873.

V. Fumouze — *Gli spettri di assorbimento del sangue*, p. 333-342.

Con questo titolo ed in un piccolo volume che vien raccomandato per la chiarezza delle idee e la novità del soggetto, Fumouze riassume i fatti messi in chiaro dopo un certo numero d' anni dall' applicazione dello spettroscopio allo studio del sangue aggiungendovi le proprie osservazioni.

Lo spettro d'assorbimento del sangue, così netto da permettere di vedere la presenza della sua materia colorante nelle soluzioni che non ne contengono che piccolissime tracce, è stato osservato la prima volta da Hoppe-Seyler nel 1862: esso riconobbe che lo spettro dato dalla materia colorante del sangue, separata e disciolta nell'acqua, è lo stesso di quello del sangue puro, e costatò i cambiamenti introdotti in questo spettro da certi agenti chimici che modificano la composizione del principio colorante del sangue. Più tardi nel 1864 Stokes osservò che le trasformazioni che il sangue subisce nelle differenti fasi della respirazione, hanno la loro sede principale nella materia colorante e si mostrano nelle modificazioni notevoli dello spettro.

D'allora si prevedeva che lo spettroscopio poteva divenire un mezzo prezioso d'investigazione per la fisiologia e la medicina legale; cosicchè questo nuovo campo d'investigazione fu osservato non solo dai due sopra citati ma ancora da molti altri.

Il sangue, al momento che vien tratto da una vena si coagula e si divide in tre parti distinte, il *siero*, liquido giallastro, la *fibrina*, e i *globuli*, che restano chiusi nelle maglie della fibrina; questi ultimi due elementi costituiscono il quaglio. Vi sono due sorta di globuli, *i globuli bianchi o leucociti e i globuli rossi o emati*. Questi ultimi si compongono di una sostanza molle, elastica, incolora, insolubile nell'acqua che si chiama lo *stroma* unita alla materia colorante rossa del sangue l'*emoglobina*, di cui principalmente l'autore si occupa. Il sangue non essendo un liquido colorato, ma un liquido che ha in sospensione dei corpuscoli solidi, colorati, è quasi completamente opaco, la distruzione dei globuli, per esempio a causa di molte congelazioni successive del sangue lo rende trasparente e più carico.

Il sangue di tutti i vertebrati dà dell'emoglobina amorfa; quello di un certo numero di animali, particolarmente del cavallo, fornisce parimenti una gran quantità d'emoglobina cristallizzata. Si estrae l'emoglobina dal sangue stesso e dai globuli primieramente isolati.

Le emati del sangue di cavallo non ancora separati dalla fibrina, si separano facilmente per mezzo di una provetta circondata di un miscuglio frigorifero, e precipitano soli al fondo del vaso. Per separare questi globuli si impiega il metedo di Hoppe-Seyler che consiste nell'aggiungere del cloruro di sodio al sangue, poi detti globuli separati, si distruggono agitandoli con un miscuglio d'etere ed acqua: la soluzione acquosa contiene l'emoglobina quasi pura che si fa in seguito cristallizzare e l'etere porta seco le materie estranee. Il processo più corto consiste nell'estrarre i cristalli d'emoglobina dal sangue di un cane trattandolo con un miscuglio d'alcool e d'acqua poi filtrando. Un tale processo applicato al sangue dell'uomo non dà che dell'emoglobina amorfa. La preparazione di questa sostanza non può effettuarsi che nei grandi freddi invernali.

L'emoglobina si scioglie facilmente nell'acqua, meglio ancora nelle soluzioni alca-

line molto diluite, niente nell'alcool assoluto, benissimo nella glicerina: l'urea lo zucchero favoriscono la sua soluzione nell'acqua; essa è quasi insolubile in tutti gli altri solventi.

Secondo Preyer l'emoglobina ha la seguente formola che del resto non è che approssimativa:

$$C_{1200}H_{960}Az_{154}Fe_{2}S_{6}O_{354}$$

Queste proporzioni variano del resto secondo i differenti animali, benchè in limiti molto ristretti. Degli elementi costitutivi del sangue l'emoglobina è quello che solo contiene del ferro. Sotto l'influenza di un gran numero di reagenti, solfato di ferro e rame, nitrato d'argento, acidi minerali concentrati ecc. si sdoppia in una sostanza colorante l'*ematina* ed *una sostanza albuminosa.*

L'*emoglobina ossigenata* o contenente dell'ossigeno assorbito è rossa viva (colore del sangue delle arterie); l'*emoglobina ridotta* è dicromatica, rossa carica, in strati spessi alla luce rifratta, verde in piccoli strati.

L'emoglobina è una combinazione molto instabile, si sdoppia già alla temperatura ordinaria in ematina ed albumina. Si combina con l'ossido di carbonio, il biossido d'azoto, l'acetilene e l'acido cianidrico. Queste combinazioni cristallizzano tutte sotto l'istessa forma dell'emoglobina e differiscono poco da questa sostanza.

Riguardo alla parte essenziale della tesi di Fumouze, o sia riguardo agli spettri d'assorbimento dell'emoglobina, dell'ematina e delle loro combinazioni, non faremo che riportare il sunto dato dallo stesso autore.

SPETTRI DELL'EMOGLOBINA

Emoglobina ossigenata. Le soluzioni d'emoglobina ossigenata e del sangue defibrinato, danno uno spettro d'assorbimento caratterizzato dalla presenza di due striscie nere fra D ed E. La più stretta e la più intensa è situata vicino la D, e la seconda, più larga ma meno intensa, è molto vicina alla stria E di Fraunhofer. Queste striscie sono ancora visibili negli spettri ottenuti con delle soluzioni che non contengono che un dieci millesimi del loro peso d'emoglobina (Hoppe-Seyler).

La parte rossa dello spettro si vede la prima, i raggi violetti gli ultimi. Nelle soluzioni molto diluite, la regione violetta dello spettro resta ancora legermente oscura.

Il sangue non defibrinato, il sangue defibrinato, allungato o non allungato d'acqua, le soluzioni d'emoglobina o i cristalli di questa sostanza, il sangue disseccato in piccoli strati, il sangue osservato a traverso le membrane trasparenti degli animali viventi, danno sempre lo spettro dell'ossiemoglobina. Questo spettro è egualmente osservato col sangue di un certo numero d'invertebrati.

Emoglobina ridotta. Sotto l'influenza di agenti riduttori, come le soluzioni ammoniacali d'acido tartrico e di solfato di protossido di ferro, d'acido tartrico e di protocloruro di stagno, il solfidrato d'ammoniaca ecc., l'ossiemoglobina perde il suo ossigeno e passa allo stato d'emoglobina ridotta, cosa la quale viene osservata a causa del cambiamento di colorito. Le soluzioni d'emoglobina ridotta hanno la colorazione del sangue venoso e sono dicromatiche.

Lo spettro d'assorbimento di questa sostanza non presenta più che una sola striscia oscura che copre una gran parte dello spazio DE e che sorpassa a sinistra la stria D di Fraunhofer. Lo spettro dell'emoglobina ridotta si distingue inoltre da quello dell'ossigenata per un assorbimento minore dei raggi blù e violetti, e più intenso delle radiazioni rosse.

A causa dell'agitazione in contatto dell'aria, l'emoglobina ridotta assorbe di nuovo ossigeno, e lo spettro dell'emoglobina ossigenata rimpiazza quello della ridotta (Stockes).

Il sangue venoso presenta uno spettro intermediario ai due precedenti. Vi si ve-

dono le due striscie oscure dell'emoglobina ossigenata separate da un intervallo oscuro e la regione corrispondente alle radiazioni rosse è egualmente oscurata da B a C. Queste apparenze sono dovute alla presenza nel sangue venoso dell'emoglobina imperfettamente ridotta.

Combinazioni dell'emoglobina. L'emoglobina si combina con l'osssido di carbonio prendendo un colorito rosso bluastro. Lo spettro rassomiglia molto a quello dell'emoglobina ossigenata, solo le due striscie oscure occupano una posizione un poco differente; esse sono situate più a dritta. Questo spettro si distingue sopratutto per la persistenza delle due strie oscure dopo l'aggiunta di un agente riduttore alla soluzione d'emoglobina-CO (Hoppe-Seyler).

Il biossido d'azoto forma non l'emoglobina una combinazione ancora più stabile della precedente. Questo gas toglie anche ossido di carbonio dalla sua combinazione con l'emoglobina. Lo spettro presenta due striscie oscure intieramente simili a quelle dell'emoglobina ossigenata, ma che non vengono modificate quando si tratta la soluzione con un agente riduttore (Hermann).

L'*acido prussico* forma con l'emoglobina un composto stabile, la di cui soluzione ha un colorito rosso-ciliegio.

Lo spettro è lo stesso di quello dell'emoglobina ossigenata. Le striscie spariscono se la soluzione vien trattata con un agente riduttore (Hoppe-Seyler).

Il *cianogeno* sembra che si combini egualmente con l'emoglobina. Lo spettro osservato in simil caso è perfettamente simile a quello della emoglobina-CO.

Gli agenti riduttori non modificano questa combinazione; le due striscie oscure non spariscono (Lankester).

SPETTRI DELL'EMATINA

Per esaminare questi spettri si può disciogliere l'ematina pura o il cloridrato d'ematina (cristalli d'emina) negli acidi in soluzione alcoolica o nelle soluzioni alcaline acquose; basta, per lo più, trattare direttamente le soluzioni d'emoglobina con un acido o un alcali. In quest'ultimo caso si forma a poco a poco dell'ematina, che resta in soluzione con una certa quantità d'emoglobina non decomposta.

Ematina acida. Il suo spettro presenta una striscia oscura, molto intensa, al principio della stria C di Fraunhofer. Oltre questa banda Stokes ne osservò due altre vicino la stria E di Fraunhofer e sopra la metà sinistra dello spazio b F. Thudicum ne notò ancora due da ciascun lato della stria D di Fraunhofer. L'aggiunta d'etere o alcool alla soluzione acida fa apparire queste striscie con molta chiarezza.

Ematina alcalina. Aggiungendo una quantità sufficiente d'un alcali alle soluzioni acide d'ematina, o trattando direttamente le soluzioni del sangue o d'ematina con un alcali, si osserva allora ciò che segue: la soluzione ha un colore rosso bruno in strati spessi, e verdi in strati piccoli; essa è dicromatica. Lo spettro presenta una striscia larga e diffusa, che occupa la più gran parte dello spazio CD e che sorpassa a dritta la stria D di Fraunhofer.

Ematina ridotta. Sotto l'influenza degli egenti riduttori, l'ematina subisce una modificazione particolare che sembra apportare sopra gli elementi costituenti della sua molecola, essa sembra che fissi l'idrogeno e perda del ferro. L'ematina non subisce questa modificazione che quando è disciolta negli alcali.

Lo spettro dell'ematina ridotta presenta due striscie oscure; l'una quasi nel mezzo dello spazio DE, e l'altra più stretta e meno intensa tagliata dalla stria E di Fraunhofer, quasi ad ugual distanza dai suoi due bordi (Stokes).

L'ematina ridotta, agitata in contatto dell'aria, non ritorna allo stato d'ematina; ma subisce una nuova modificazione su la di cui natura non si è ancora ben chiariti Secondo alcuni l'ematina ridotta ritornerebbe di nuovo allo stato di ematina ossigenata (Stokes), opininione non più ammessa oggi giorno; secondo Hoppe-Seyler le striscia d'assorbimento dell'ematina ridotta, agitata in contatto dell'aria, disparireb-

bero ma non sarebbero più rimpiazzate: secondo altri (Nawrocki) essa non si modificherebbe istantaneamente al contatto dell'aria, ma ritornerebbe lentamente allo stato d'ematina ossigenata.

Ematina senza ferro. L'ematina trattata con acido solforico, poi con acqua, lascia precipitare una sostanza che ha molta somiglianza con essa, ma ne differise per l'assenza del ferro dal numero dei suoi elementi costituenti (Hoppe-Seyler). Il fatto venne costatato da Thudicum.

Le spettro dell'ematina senza ferro, disciolta in una soluzione di soda molto diluita, è tagliato da quattro strisoie oscure: la prima poco intensa, nel mezzo dello spazio CE; la seconda larga e più intensa, vien tagliata dalla stria D di Fraunhofer che sorpassa a dritta sopra uno spazio eguale ai 2/5 dello spazio DE, ed a sinistra sopra uno spazio eguale quasi ad 1/5 dello spazio CD; la terza poco intensa, occupa la quarta divisione sopra lo spazio CD che si suppone diviso in cinque parti eguali; la quarta, eguagliando la seconda in intensità ed in estensione, occupa a dritta di *b* i 3/5 dello spazio b F e si estende a sinistra di *b* sopra 1/3 dello spazio E b (Hoppe-Seyler).

La soluzione di questa stessa sostanza nell'alcool solforico dà un altro spettro. Non vi si osservano più che due striscie d'assorbimento; l'una che occupa l'estremità dritta dello spazio CD, molto poco accentuata; l'altra, molto intensa, che occupa quasi il mezzo dello spazio DE, uguale in larghezza ad un poco meno del terzo di questo spazio (Hoppe-Seyler).

Thudicum ottenne, per l'azione dell'acido solforico sopra l'emoglobina, una sostanza che denominò cruentina, che dà degli spettri a bande multiple.

Combinazioni dell'ematina. La combinazione di questa sostanza con l'acido cloridrico (cloridrato d'ematina o emina) da gli stessi spettri che l'ematina stessa.

Le soluzioni d'emoglobina e ematina sottomesse all'azione dell'acido cianidrico o del cianuro di potassio, ad una temperatura di 40°, prendono un colorito rosso bruno, e danno uno spettro caratterizzato da una striscia d'assorbimento mal delineata che copre lo spazio DE sopra quasi tutta la sua estensione. Essa rassomiglia molto a quella dell'emoglobina ridotta. Si distingue ciò non pertanto per la posizione della sua parte più oscura, più vicina alla stria E di Fraunhofer, che la parte corrispondente della striscia dell'emoglobina ridotta. Questo spettro bisogna attribuirlo ad una combinazione dell'ematina con l'acido cianidrico, nel caso poi in cui si sia adoperato il cianuro di potassio può essere che questo sale entri esso stesso in combinazione con l'ematina (Hoppe-Seyler).

Le soluzioni d'ematina-HCy vengon modificate dagli agenti riduttori, e lo spettro di essa rassomiglia molto a quello dell'ematina ridotta. Ciò non pertanto la posizione delle due striscie non è la stessa sopra questi due spettri, ma sono situate più a sinistra sopra lo spettro dell'ematina-HCy ridotta. Inoltre la seconda striscia a dritta dello spettro dell'ematina-Cy è più intensa e più larga che quella corrispondente sopra lo spettro dell'ematina ridotta.

Le soluzioni dell'ematina HCy ridotta, agitate in contatto dell'aria, assorbono dell'ossigeno e lo spettro primitivo riapparisce. Tutti questi spettri furono descritti da Preyer.

Il cianogeno che si combina da principio con l'emoglobina, la trasforma, per la sua prolungata azione, in ematina HCy, ciò che avviene, secondo Lankester, per la formazione d'acido cianidrico a spese del cianogeno e per l'azione di quest'acido stesso sopra la materia colorante. Può essere anche che sia il cianogeno stesso che dopo essersi combinato all'emoglobina la decomponga, e formi una nuova combinazione con l'ematina che risulta da questa decomposizione.

PRODOTTI DI TRASFORMTZIONE INTERMEDIARIA FRA L'EMOGLOBINA E L'EMATINA

Metaemoglobina. I cristalli d'emoglobina dello stesso modo che le soluzioni di questo principio colorante, si modificano poco a poco prendendo una tinta bruna. Una

tale trasformazione spontanea è ancora mal conosciuta; qualche autore non vede in questo fatto che un lento sdoppiamento dell'emoglobina in sostanza albuminosa ed ematina. Le soluzioni d'emoglobina così modificate danno uno spettro sopra il quale si osservano ancora le due striscie dell'ossiemoglobina, ma di più una nuova striscia d'assorbimento si mostra sullo spazio CD, più vicino a C che a D.

Sostanze emocromogene. Hoppe-Seyler dette provvisoriamente questo nome ad una modificazione particolare che subisce l'emoglobina ridotta, trattata fuori del contatto dell'aria con acido solforico o potassa alcoolica.

Si osserva in queste circostanze uno spettro speciale, tagliato da quattro striscia d'assorbimento la di cui posizione è differente secondochè l'emoglobina ridotta è stata sottomessa all'azione dell'acido e dell'alcali.

Però il fatto saliente di questa osservazione è il seguente: la soluzione della sostanza ecromogena, che possiede un bel colorito rosso porpora, si modifica quando viene in contatto dell'aria; la soluzione prende allora una tinta bruna e presenta lo spettro dell'ematina.

Senza pregiudicare niente intorno alla composizione o complessità della sostanza emocromogena, si può ammettere che la presenza dell'ossigeno sia la condizione *sine qua non* della formazione dell'ematina a spese dell'emoglobina. Se la decomposizione di questa sostanza si effettua in un spazio vuoto d'ossigeno, non è più l'ematina che si forma, ma una sostanza molto instabile, che si trasfosma in ematina appena viene in contatto dell'ossigeno.

Dunque il preteso sdoppiamento dell'emoglobina in ematina e sostanza albuminosa non ci rappresenta probabilmente che il risultato d'una composizione più complicata.

AZIONE DI ALCUNE SOSTANZE SOPRA L'EMOGLOBINA

Gli spettri che descrivemmo come caratterizzanti l' ematina sone quelli tipici di questa sostanza. Ma essi possono presentare qualche modificazione dipendente dalle circostanze nelle quali l'ematina si produsse.

Così la striscia d'assorbimento dell' ematina acida, sempre posta vicino la stria C, può oltrepassare più o meno a sinistra questa stria secondo l' acido impiegato. La banda d'assorbimento dell'ematina alcalina occupa quasi sempre la stessa posizione, sia che essa sia disciolta nell'ammoniaca, nella potassa o nella soda.

Un certo numero di sali decomponendo l'emoglobina, danno delle soluzioni d'ematina che hanno pure spettri differenti.

L'idrogeno solforato ed i solfuri alcalini esercitano una azione speciale sopra l'emoglobina.

L'idrogeno solforato non la decompone che al contatto dell'aria: gli dà un colorito verdastro e nello stesso tempo apparisce sopra lo spettro una striscia d'assorbimento posta fra C e D, che si osserva nello stesso tempo che le due striscie dell'emoglobina (Hoppe-Seyler).

Il *solfidrato d'ammoniaca* o i solfuri alcalini, aggiunti in piccola quantità alle soluzioni d'emoglobina, non fanno che ridurle. Se l'azione è prolungata o se la quantità di solfuro impiegata è più considerevole, avviene una decomposizione che si osserva sopra lo spettro per una striscia oscura fra C e D, la di cui posizione è esattamente la stessa di quella della stria dell'emoglobina-acida-solfidrica. Questa striscia d'assorbimento, da prima poco marcata, si carica sempre di più e si osserva contemporaneamente a quella dell'emoglobina ridotta. In ultimo se l'azione del solfuro continua, lo spettro 14° dell'ematina ridotta viene rimpiazzato dal 13°.

Nawrocki osservò tali fatti. Definitivamente, per l'azione prolungata dei solfuri alcalini e sopratutto del solfidrato d'ammoniaca sopra l'emoglobina, questa sostanza è successivamente ridotta, poi decomposta, ed in ultimo tale decomposizione finisce colla formazione d'ematina ridotta.

L'apparizione successiva dei diversi spettri dimostra queste tre fasi distinte.

L'idrogeno fosforato, arseniato, antimoniato sono degli agenti riduttori dell' emoglobina.

L'autore dà in ultimo notizie sopra lo studio spettroscopico del sangue su animali viventi, e finisce dimostrando i servizii ehe lo spettroscopio può dare per le ricerhe riguardanti l'emoglobina e per la conoscenza dei fenomeni di cui essa è la sede nell'organismo.

F. C. Henrici — *Sopra l' azione dei corpi solidi sulle soluzioni gassose soprasature*, p. 77-80.

Il fenomeno che è l'oggetto di questa memoria consiste nell' apparizione di bolle gassose alla superficie dei corpi solidi immersi nelle soluzioni gassose. Prima di descrivere le sue esperienze l' autore fa qualche osservazione teorica sopra lo stato d'equilibrio molecolare sopra di un liquido che ha in soluzione un gas.

Esiste fra un liquido e gas una certa forza adesiva la quale è messa in chiaro dalla difficoltà che si incontra a sbarazzare completamente l' acqua, per esempio, dall' aria che racchiude. Questa forza adesiva dell' una parte, e dall' altra la pressione esteriore del gas libero sulla superficie libera del liquido, determinano lo stato del gas disciolto. Potrebbe avvenire che la tensione interiore del gas sia troppo debole ed allora se ne scioglierà; una nuova quantità, può anche avvenire che la tensione interna sia troppo grande ed allora la soluzione sarà soprasatura. In quest'ultimo caso saranno le molecole gassose vicine alla superficie libera che si libereranno e vi sarà in tutta la massa liquida una gran tendenza delle molecole gassose a venire alla superficie.

La presenza d'una superficie solida come quella che forma le pareti del vaso, modifica le condizioni in cui si trova il gas, e all' attrazione fra il gas ed il liquido si aggiunge quella della superficie solida di due altri corpi, e secondo quali di queste tre azioni predomini possono darsi tre casi:

1° L'attrazione fra il liquido ed il gas predomina; allora l'introduzione della superficie solida non produce l'effetto.

2° L' attrazione tra la superficie solida ed il gas predomina; avviene allora una condensazione di gas sopra la superficie, ma non vi è sviluppo gassoso.

3° L' attrazione tra la superficie solida ed il liquido predomina; avviene allora una condensazione di liquido alla superficie e questa condensazione dà luogo ad una soprasaturazione locale e ad uno sviluppo gassoso.

Ora è quest'ultimo caso che l'autore si propone di studiare specialmente.

Le superficie su cui si vuole ottenere uno sviluppo gassoso debbono essere sbarazzate di ogni sorta di impurità.

Un metedo che riusciva, consisteva nello stropicciarle con del cuoio asperso di pomice in polvere. I corpi solidi erano diversi metalli, vetro, osso ecc. Una prima serie di esperienze furono fatte con dell'acqua di sorgiva presa di recente.

Si mettevano nel bicchiere cilindrico che la conteneva dei fili, da brevi puliti, di platino, d'argento di rame, di zinco, ecc. e si osservava l' apparizione di bolle gassose con una lente ordinaria. In queste condizioni si producono immediatamente sopra i fili delle bolle molto piccole, che ben presto li ricoprono intieramente.

Altre esperienze molto più significative furono fatte con una soluzione d' acido carbonico. Un mezzo molto comodo per ottenere questa soluzione ad un grado di saturazione più o meno completa consiste nell'impiegare le *polveri effervescenti.*

Immergendo in questo liquido le superficie solide, lo sviluppo gassoso è abbondante ed il fenomeno vien costatato nel modo il più evidente, tanto che anche dopo ventiquattro ore, un filo d'argento immerso in due pollici cubi d'acqua che tengono in soluzione dell'acido carbonico, produce abbondante sviluppo di bolle gassose.

In tal serie di numerose osservazioni, l' autore potè convincersi che la più piccola impurezza sulla superficie è un ostacolo alla produzione netta del fenomeno.

Ora una tale osservazione è contradittoria con l'opinine fin ora invalsa, però sembra fondata sopra il risultato d'una esperienza non bene interpretata. Infatti si pensava che delle superficie coperte di polvere possedessero meglio la proprietà di svolgere delle bolle d'aria, e ciò veniva provato dal fatto che se si esponeva la superficie ad una fiamma d'alcool e veniva così sbarazzata della polvere organica, essa non agiva più. L'autore invece si assicurò che esponendo una superficie intieramente netta ad una fiamma d'alcool, essa si ricopre di uno strato molto piccolo ma molto tenace che si sente strusciando con un panno, ed è probabilmente a questo strato a cui bisogna attribuire la causa della nessuna azione sulle superficie.

La scelta delle superficie che si possono impiegare in queste esperienze vien ristretta dalla necessita di dare a tutte una superficie egualmente liscia. I metalli ossidati presenterebbero delle rugosità che avrebbero influenza sullo sviluppo gassoso, ed è appunto ciò che vien osservato fra un filo di ottone pulito ed un filo di ottone che si è scannellato raschiandolo con della carta smerigliata. Quest'ultimo immerso in una soluzione si ricopre immediatamente di bolle molto piccole che si collocano di preferenze nelle scannellature, mentre che sull'altro appariscono delle bolle meno numerose e che perciò aumentano più rapidamente di grandezza.

Questa esperienza dimostra che l'azione della superficie dipende in parte dalla sua costituzione meccanica. Questa influenza viene anche dimostrata dall'azione dei tronchi e delle foglie di alcune piante che presentano delle rugosità molto fine, che immerse nella soluzione determinano la produzione di bolle aderenti ai puti di rugosità.

Sembra che anche la sostanza della superficie abbia influenza sopra la sua azione così sopra il vetro le bolle non sono grandi come sopra il metallo.

Per mostrare che la condensazione del liquido sopra la superficie solida è la causa dello sviluppo gassoso, l'autore ha cercato con l'aggiunzione di un poco d'acido solforico a dell'acqua che tiene in soluzione dell'aria, un altro mezzo di produrre una condensazione; ora questa aggiunzione determina la produzione delle bolle sopra le pareti del vaso o su delle superficie immerse. L'autore descrive esperienze analoghe rimpiazzando l'acido solforico con dei sali, come il carbonato di soda, il sal marino, ecc.

In appoggio alla sua teoria l'autore rammenta anche il fatto che agitando del vino mussante o percotendo le pareti del bicchiere, si ottiene un nuovo sviluppo gassoso risultante dalla condensazione determinata meccanicamente sulle pareti dall'urto.

La memoria finisce con il risultato di alcune esperienze in cui l'autore cerca di realizzare le condizioni ricordate più sopra quando è l'attrazione fra il liquido ed il gas o quella fra la superficie solida ed il gas che ha il sopravvento sulle altre due.

H. C. Vogel — *Sull' assorbimento dei raggi chimici dall' atmosfera del sole*, p. 148-149.

Fr. Rudorff—*Sopra la solubilità delle mescolanze dei sali*, p. 151-154.

L'autore studia in questa memoria la solubilità d'un miscuglio di due sali non suscettibili di scomporsi reciprocamente, come due sali d'una stessa base o d'uno stesso acido. Queste esperienze sono state fatte sempre in modo da ottenersi una soluzione satura, dei due sali, badando però di aver sempre in presenza della soluzione un eccesso dei due sali. Si può arrivare a ciò sia facendo digerire per lungo tempo e agitando spesso il liquido con eccesso dei due sali ridotti in polvere fina, sia facendo sciogliere questi sali in eccesso con l'ajuto del calore, e lasciando che l'eccesso si separi col raffreddamento: l'ultimo metodo dà dei risultati più pronti e più sicuri.

Secondo le esperienze dell'autore possono darsi due casi distinti.

1° La soluzione ottenuta presenta una composizione invariabile, qualunque siano e proporzioni relative dei due sali impiegati per la sua preparazione (tutte e due in eccesso per rapporto all'acqua). Se nella soluzione così saturata si fa sciogliere con l'ajuto del calore un eccesso dell'uno e dell'altro dei due sali, esso si separa intieramente per mezzo del raffreddamento, e la soluzione riprende per ciò la pri

mitiva composizione, per cui può dirsi che esse soluzioni presentino uno stato di perfetto equilibrio.

La tavola che segue indica i sali per i quali questo stato d'equilibrio si avvera e le proporzioni di ciascun sale che stanno simultaneamente in soluzione in 100 parti d'acqua:

29,1	AzH_4Cl	e	173,8	AzH_4AzO_3	a	19°,5 C
133,2	KI	»	10,4	KCl	»	21,5
38,0	AzH_4Cl	»	35,3	KCl	»	22,0
29,9	NaCl	»	17,7	KCl	»	18,8
23,9	NaCl	»	22,9	AzH_4Cl	»	18,7
77,1	$NaAzO_3$	»	162,9	AzH_4AzO_3	»	16,0
35,2	KCl	»	19,1	$KAzO_3$	»	20,0
24,6	NaCl	»	56,8	$NaAzO_3$	»	20,0
26,8	AzH_4Cl	»	46,5	$(AzH_4)_2SO_4$	»	21,5
67,1	$KAzO_3$	»	119,6	$PbAz_2O_6$	»	21,2
20,7	$CuSO_4$	»	15,9	Na_2SO_4	»	15,0
72,6	$CuCl_2$	»	16,0	NaCl	»	15,0

2° Per degli altri sali non si possono ottenere affatto delle soluzioni sature a composizione costante, poichè questa composizione varia a secondo delle proporzioni dei due sali impiegati per la sua preparazione, benchè entrambi siano in eccesso.

Se ad una soluzione satura di questi sali si aggiunge un eccesso dell'uno e dell'altro dei due che contiene, si determina la precipitazione parziale dell'altro e resta egli stesso in parte al suo posto nella soluzione.

In tal modo si comportano i seguenti sali:

Solfati di potassa e d'ammoniaca.
Azotati di potassa e d'ammoniaca.
Azotati di barite e di piombo.
Azotati di barite e di stronziana.
Solfati di rame e di ferro.
Solfati di magnesio e zinco.

Gli esempii dati si riferiscono tutti a delle mescolanze di sali isomorfi: lo stesso caso si avvera però nel caso di sali di forma differente suscettibili però di formare un sale doppio, come i solfati d'ammoniaca e di rame. Se ad una soluzione satura di solfato doppio ammonico-ramico, si aggiunge, facendolo sciogliere con l'aiuto del calore, un piccolo eccesso di solfato d'ammoniaca o di solfato di rame, questo eccesso non si separa che in parte per il raffreddamento e determina la cristallizzazione di una parte del solfato doppio. Se la proporzione del solfato d'ammoniaca, aggiunta al liquido è considerevole, non resterà che una traccia di sale di rame in soluzione.

Le soluzioni di solfato di potassa e di rame, e di cloruro di rame e d'ammonio si comportano dello stesso modo, non così quelle di solfato di soda e di rame.

I risultati ottenuti dall'autore si spiegano facilmente per i sali suscettibili di combinarsi e formare sali doppi, ammettendo che il sale doppio divenga meno solubile in un liquido che contiene un eccesso dell'uno o dell'altro dei suoi elementi.

Riguardo ai sali isomorfi, si vede per le esperienze fatte dall'autore, che possono appartenere egualmente ai due grupppi distinti dallo stesso. Un tal fatto conferma una opinione che sembrava poter venire ammessa, ma che non era mai stata confermata da prove così certe, cioè: non basta che due sali sieno isomorfi, anche offrendo nello stesso tempo un'analogia completa di costituzione, perchè essi cristallizzino contemporaneamente.

Stearn e Lee — *Sopra l'effetto della pressione sugli spettri gassosi*, p. 325-326.

Le variazioni negli spettri dei differenti gas che accompagnano i cambiamenti di

densità, sono stati studiati da molti, ma gli autori di questa memoria dicono che molte variazioni, le quali finora non furono attribuite, che ad un cambiamento di densità, dipendono da una causa che è sfuggita a tutti. Ponendo nel circuito elettrico una boccia di Leyda, e facendo passare a traverso un tubo di Plücker contenente dell'azoto, con traccie d'idrogeno, una corrente indotta, ciascuno può vedere i fenomeni seguenti, cioè che se il gas è alla pressione ordinaria dell'atmosfera, lo spettro lineare dell'azoto si mostra brillante, mentre la linea F dell'idrogeno si mostra larga e nuvolosa. Diminuendo la densità, le linee dell'azoto spariscono poco a poco, e vengono rimpiazzate da uno spettro a bande, mentre la linea dell'idrogeno diviene più piccola e più brillante.

Dato al gas la sua densità normale lo spettro lineare riapparisce e la linea F dell'idrogeno si allarga. Gli autori citano l'esperienza che segue come tendente a mostrare che queste variazioni non debbono attribuirsi ad un cambiamento nella densità del gas. Pongono davanti lo spettroscopio un tubo chiuso contenente dell'azoto con traccie d'idrogeno, alla pressione di circa due millimetri. Un secondo tubo comunica con la macchina pneumatica, e si fa passare la corrente a traverso l'uno e l'altro tubo, una botttiglia di Leyda essendo posta nel circuito. Gli autori osservano che quando la pressione nel secondo tubo é grande, lo spettro lineare dell'azoto è brillante nel tubo chiuso, mentre la linea dell'idrogeno apparisce larga e nuvolosa. Come la pressione diminuisce queste linee tendono a sparire e la linea F si restringe, come se si facesse il vuoto nel tubo chiuso. Gli autori spiegano questo fenomeno ammettendo che la produzione dello spettro lineare dell'azoto, e l'allargamento della linea F dell'idrogeno, dipendono unicamente dall'intensità della scarica comunicata alla boccia di Leyda, poichè se la densità del gas fra gli elettrodi è grande, la scarica avviene solo quando la bottiglia è completamente carica, ma come diminuisce la densità del gas la scarica comunicata alla bottiglia si fa sempre più debole finchè non eccede quella di una semplice corrente.

Si produce un effetto simile frapponendo nel circuito un reostata, di cui si aumenta la lunghezza a misura che la pressione nel lubo diminuisce; questa idea pare che sia venuta per la prima volta a Plücker e Hittorf, i quali però non ossservarono che una diminuzione di pressione nel tubo equivale ad una diminuzione nella scarica della boccia di Leyda, e che è a questa causa che bisogna attribuire la maggior parte dei cambiamenti che accompagnano una diminuzione nella pressione del gas.

G. Tasca Lanza.

Annalen der Chemie und Pharmacie

Vol. 168.

Comunicazioni del laboratorio dell'Università di Friburgo.

I.° A. Claus — *Sull'azofenilene.*

Dalla distillazione dell'azobenzoato di calce preparato secondo le indicazioni di Strecker colla metà in peso di calce idrata, l'autore ottenne un corpo che dopo cristallizzazione dell'alcool e sublimazione, fornì all'analisi risultati che conducono alla formola dall'azofenilene: $C_6H_4\langle N:N \rangle C_6H_4$.

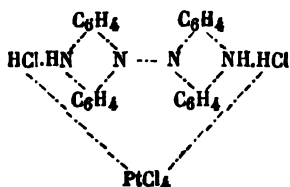
Fonde a 170-171°, è facilmente solubile a caldo nell'alcool e lo è meno nell'etere e nella benzina.

Aggiungendo bromo in eccesso ad una soluzione di una parte di azofenilene in 150 di benzol si ha un precipitato di aghi gialli cristallizzabili dall'alcool e che corrispondono al bromo azofènilene: $C_{12}H_8N_2Br_2$.

L' idroazofenilene $C_{12}H_{10}N_2$ si ottiene da una soluzione di una parte di azofenilene in 66 d' alcool saturato con gas ammoniaco e H_2S. La soluzione si colora in bruno verdastro e si precipitano delle tavole romboidali che allo stato puro sono d'un bianco volgente leggermente al bleu.

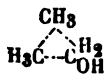
Insolubile nell' acqua e nel benzol, rimane inalterato a 180°. Una continuata ebollizione nell' alcool lo scompone in azofenilene. Trattando una soluzione alcoolica a caldo con un eccesso di SO_4H_2 si ottengono col raffreddamento aghi verdi oliva, mentre coll'HCl i cristalli sono d'un verde bleu oscuro.

Con una soluzione alcoolica di $PtCl_4$ precedentemente acidificata con HCl, si ha una massa di aghi verdi che contengono il 25,05 per cento di Pt. Questo risultato si potrebbe spiegare in due modi differenti, e l' autore li considera come un prodotto intermediario tra l'azo e l'idroazofenilene come appare dalla seguente formola:

```
          C6H4       C6H4
         /    \     /    \
HCl.HN         N --- N         NH.HCl
      \       /      \       /
       \  C6H4        C6H4  /
        \                  /
         \                /
              PtCl4
```

Le trasformazioni dell'azofenilene si spiegano facilmente colla formola di struttura data, ma non è così della sua formazione dall' azobenzoato di calce se si ritengono come esatte le idee che si hanno sulla composizione e struttura dell'acido azobenzoico, e l'autore sviluppa alcune considerazioni per le quali sarebbe indotto a credere che l'acido azobenzoico contiene due atomi di idrogeno meno.

Termina questa prima parte del lavoro con alcune vedute sul luogo chimico dell'acido azobenzoico che considera come identico all'acido azodracilico. Ottenne infatti dalle distillazioni dell'azodracilato calcico lo stesso azofenilene che si ottiene dall'azobenzoato.

II. *Sulla diodidrina.* L'autore si è prefisso di preparare un'alcool della formola:

```
      CH3
     /   \
  H3C --- C H2
            OH
```

per scomposizione della diodidrina.

Si è occupato dapprima della preparazione di quest'ultima che si opera scaldando una miscela di dicloridrina con una quantità maggiore dell'equivalente ioduro potassico in tubi chiusi ed in un bagno di sal comune.

Dopo parecchie ore di riscaldamento si separa un olio colorato che si agita con una soluzione di H_2S per privarlo dell' iodio che lo colora; si filtra attraverso amianto per separare lo zolfo e si secca sul $CaCl_2$. La diodidrina è un olio leggermente giallastro della densità 2,4 a 15°; tra — 16° a — 20° si rapprende in una massa di cristalli incolori. Riscaldata a 70° da' vapori d'iodio assieme ad un'odore di acroleina. L'acido solforico e nitrico fumanti separano cristalli d'iodio. L' autore non ha potuto separare, dai prodotti di scomposizione col calore della diodidrina, composti definiti.

III. *Azione dell'ammoniaca sulla dicloridrina.* Scaldando 10 gr. di dicloridrina con 80 c.c. di una soluzione alcoolica di NH_3 al 3,9 per cento, in tubi chiusi ed a 105°,

separasi una massa gelatinosa che, lavata sino a completa eliminazione dell' NH_4Cl formatosi, trovasi essere corrispondente alla formola: $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$. L'autore chiama questo composto cloridrinimide e ne spiega la sua formazione nel modo seguente:

$$4(C_3H_6Cl_2O)+9NH_3=C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4+6NH_4Cl.$$

É una massa bianca, amorfa, insolubile nell' acqua, nell' alcool, nell'etere e negli acidi concentrati. Sottoposta all' azione del calore fornì un distillato di natura indeterminata.

Se la soluzione di gas NH_3 nell' alcool assoluto è di un titolo inferiore al sopra indicato, cioè di 1 a 1,5 per cento di NH_3, la formazione della cloridrinimide non ha luogo e si formano invece due nuove basi, la diamidoidrina e la glicidammina. Se infatti il liquido che si ottiene dall'azione di una debole soluzione alcoolica ammoniacale sulla cloridrina, si libera dall'eccesso di NH_3 lasciandolo sull'acido solforico, l' etere anidro precipita dapprima il $ClNH_4$, poi il sale della diamidoidrina $C_3H_{10}N_2O2HCl$ e finalmente quello della glicidammina C_3H_7NOHCl.

L' autore crede infine che il corpo descritto da Berthelot e De Luca sotto il nome di glicerammina non sia altro che glicidammina.

Mendelejeff — *Intorno alla applicabilità della legge costante ai metalli cerio, didimio e lantanio.*

In questa memoria l' autore contradice le osservazioni fatte da Rammelsberg alle modificazioni che egli ha suggerito pel peso atomico del cerio, didimio e lantanio.

E. Erlenmeyer e H. Bunte — *Intorno ad un conveniente metodo di preparazione dell'etilene e del bromuro di etilene*; (con tavola).

R. Fittig — *Comunicazioni del Laboratorio dell'Università di Tubingen.*

I. H. Ammann — *Azione dell'idrogeno nascente sull'olio di mandorle amare.*

L'autore ha ripreso questo studio e dall'azione dell'amalgama di sodio su una soluzione alcoolica di olio di mandorle amare, alla temperatura ordinaria, ha separato per cristallizzazioni frazionate due prodotti, il meno solubile dei quali non è altro che l'idrobenzoino descritto da Zinin, mentre il più solubile è un isomero.

Abbandonando per 24 ore alla temperatura ordinaria una miscela di idrobenzoino con un eccesso di cloruro d'acetile, separando quest'ultimo a reazione terminata con una corrente di aria secca, rimane una massa cristallina che è l'etere acetico normale dell'idrobenzoino $C_{14}H_{12}{OC_2H_3O \atop OC_2H_3O}$; fonde tra 133 e 134°; cristallizza dall'alcool in grossi prismi trasparenti.

L'A. ha esaminata inoltre l'azione del percloruro di fosforo, ed ha ottenuto il cloruro d'idrobenzoino $C_{14}H_{12}Cl_2$ ponendo a reagire in una storta una molecola d'idrobenzoino con un po' più di due molecole di $PhCl_5$. Riscaldando leggermente la massa fonde e col raffreddamento si separano cristalli che si purificano lavandoli dapprima con acqua e facendoli cristallizzare dall'alcool nel quale sono poco solubili. Nel toluol si sciolgono facilmente e si separano lunghi aghi incolori fondenti a 188°.

L'isomero dell'idrobenzoino che l'A. chiama isoidrobenzoino si scioglie in 80 parti d'acqua bollente ed in 526 a 15°; e più solubile nell'alcool che l'idrobenzoino e fonde a 119°,5.

Il cloruro d'acetile fornisce il corrispondente etere acetico fondente a 117-118°.

Il percloruro di fosforo agisce un po' più energicamente che sull' idrobenzoino, quantunque analogamente. Le proprietà di questo cloruro sono identiche a quelle dell'idrobenzoino, ma l'A. non ne ha perfettamente stabilita l'identità.

II. A. Woelz — *Sugli acidi bromobonzolsolforici; acido dibromobenzolsolforico.*

L'autore preparò quest'acido sciogliendo il dibromobenzolo cristallizzato nell'acid solforico fumante; separò l'eccesso di SO_4H_2 col carbonato baritico e dal dibrom benzolsolfato baritico liberò l'acido sotto forma di tavole cristalline estremamen

solubili nell'acqua, nell'alcool e nell'etere, e corrispondenti a $C_6H_3Br_2SO_3H$. A 100° perde due molecole d'acqua, al di sopra ne perde nuovamemte, ma le ultime tracce non si possono eliminare senza scomposizione del prodotto.

Il punto di fusione dell'acido essiccato è difficile a determinarsi per la sua facile scomponibilità; sembra doversi fissare a 132°, mentre quello dell'acido idrato è 97-98.

Il sale baritico cristallizza in tavole romboidali d' aspetto perlaceo, poco solubili nell'acqua fredda e nell'alcool. Il sale di calce contiene 9 molecole d' acqua; quello potassico ne contiene una che perde a 40°, il sale d'ammonio è anidro mentre quello di piombo contiene 3 molecole. Il sale di rame ne contiene 14, ma sembra che possa cristallizzare con quantità differenti d'acqua.

L'A. ha sottoposto l'acido dibromobenzolsolforico all'azione della potassa fusa, nell'intento di preparare un fenol triatomico, ma non è arrivato ad un risultato soddisfacente.

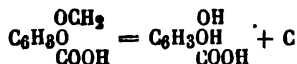
I tentativi fatti per preparare un tricianobenzolo e l'acido corrispondente, non hanno condotto Woelz a risultati decisivi e stante la quantità tenuissima di prodotto che si ottiene, le proprietà del tricianbenzol e dell'acido benzoltricarbonico rimangono a determinarsi.

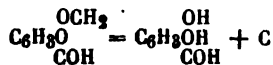
Acido monobromobenzolsolforico. L'A. ha preparati i due acidi isomeri che A. Ross Garrick ha descritti, e dal fatto che ambidue colla potassa fusa fornirono resorcina, e per opportuno trattamento acido tereftalico e benzoico, ritiene necessaria una completa revisione del lavoro di Garrick.

III. R. Fittig e I. Remsen — *Ricerche sulla costituzione della piperina e dei suoi prodotti di scomposizione, l'acido piperinico e la piperidina* (3ª memoria). *Sulla sintesi dell' acido piperonilico e sopra un nuovo modo di formazione dell' aldeide protocatechica.*

Gli autori nella seconda memoria hanno esposto alcune idee sulla costituzione dell'acido piperonilico, che considerano come acido metilenprotocatetico $C_6H_3O\begin{matrix}OCH_2\\ \\COOH\end{matrix}$

Per avvalorare la loro ipotesi lo prepararono sinteticamente, facendo reagire in tubi chiusi una molecola di acido protocatetico con tre di potassa caustica ed 1 ½ di iodpuro di metilene, agitando dapprima la miscela alla temperatura ordinaria e scaldando in seguito a 140°. La massa catramosa ottenuta venne fatta bollire con alcool poi acidificata con HCl; si depose una materia bruna che si separò per filtrazione ed il liquido abbandonò per evaporazione cristalli che si purificarono per sublimazione e cristallizzazione dall'acqua; furono decolorati coll' aiuto del carbone animale. L'acido così ottenuto presentò proprietà affatto eguali all'acido piperonilico. Il modo singolare di scomposizione di quest' acido in carbone ed acido protocatetico riesce ora perfettamente spiegabile:

$$C_6H_3O\begin{matrix}OCH_2\\ \\COOH\end{matrix} = C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\end{matrix} + C$$

Gli autori hanno esaminato il comportamento del piperonalio scaldandolo a 200° con una soluzione diluita di acido cloridrico ed in modo analogo al descritto si scompose in carbone e nell'aldeide dell'acido protocatechico:

$$C_6H_3O\begin{matrix}OCH_2\\ \\COH\end{matrix} = C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\COH\end{matrix} + C$$

IV. R. Fittig e T. Macalpine — *Sull'acido etilenprotocatetico.*

Per prepararlo si scaldano a bagno maria 7 parti di acido protocatetico con 9 di idrato potassico commerciale, 20 parti di bromuro d'etilene coll' aggiunta di alcune goccie d'acqua. La massa si rapprende dopo raffreddamento; si tratta con acqua e per distillazione col vapore si separa l'eccesso di bromuro di etilene. Il liquido che rimane si acidifica con HCl, filtrando a caldo ed agitando con etere. Quest'ultimo abbandona l'acido che puossi facilmente purificare.

L'acido etilenprotocatetico $C_6H_3\begin{matrix}O-CH_2\\O-CH_2\\COOH\end{matrix}$ è poco solubile nell'acqua fredda, si scioglie in ogni proporzione nell'alcool, fonde a 133°,5; sublima inalterato in prismi.

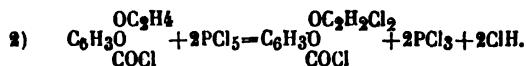
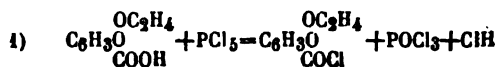
I sali di calce e di bario cristallizzano con due molecole d'acqua e precipitano in giallo col cloruro ferrico.

L'etere etilico dell'acido etilenprotocatetico è cristallizzabile e fonde tra 27 e 28°.

L'acido etilenprotocatechico scaldato per 6 ore a 210-220° rimase inalterato, menter a 260° si separò una materia carbonosa e nel liquido si riscontrò la presenza della pirocatechina.

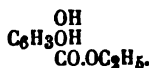
L'azione del percloruro di fosforo è stata studiata in differenti condizioni e si può riassumere colle seguenti equazioni analoghe:

$$1)\quad C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_4\\O\\COOH\end{matrix}+PCl_5=C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_4\\O\\COCl\end{matrix}+POCl_3+ClH$$

$$2)\quad C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_4\\O\\COCl\end{matrix}+2PCl_5=C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_2Cl_2\\O\\COCl\end{matrix}+2PCl_3+2ClH.$$

Il cloruro dell'acido, come l'acido dicloretilenprotocatetico non essendo stati ottenuti puri non ne riportiamo le proprietà.

Preparazione dell'acido etilenprotocatetico dall' acido carboidrochinonico. L' identità di questi due acidi non essendo stata bene stabilita gli autori hanno risolta la questione trasformando l' acido carboidrochinonico in etilenprotocatetico come uno dei derivati meglio caratterizzati; l' analisi del sale di calce ed il punto di fusione stabilirono l'identità.

Gli autori descrivono finalmente le proprietà dell' etere etilico dell'acido protocatechico:

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\CO.OC_2H_5.\end{matrix}$$

Cristallizza in prismi in colori fondenti a 133-134°: è poco solubile nell'acqua fredda più facilmente nelle bollente, nell'etere e nell'alcool. Queste proprietà coincidono con quelle descritte da Hesse per l'etere etilico dell'acido carboidrochinonico.

V. I. P. Battershall — *Sopra alcuni nuovi composti del gruppo della naftalina.*

Il lavoro di Battershall è già stato pubblicato in parte in questa Gazzetta e ci limitiamo a riassumere quanto riguarda gli acidi solfonaftoici e derivati.

Sciogliendo l'acido (α) naftoico nell'acido solforico debolmente fumante ed abbandonando la miscela per 24 ore, si formano due solfacidi $C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3H\\COOH\end{matrix}$ che si possono separare per cristallizzazione di sali baritici. L'acido ottenuto dal sale baritico meno solubile, che l' autore chiama α, cristallizza dall' acqua in aghi incolori e fonde tra 230° a 240° con parziale scomposizione. Il sale di calce cristallizza con 3 molecole

d'acqua che perde a 80°, quello di bario ne contiene 4 molecole e il sale potassico due.

L'acido α solfonaftoico fuso con KHO fornì l'acido αossinaftoico $C_{10}H_6{}^{OH}_{COOH}$ che cristallizza da una soluzione acquosa in lunghi aghi fusibili tra 234° e 237° e sublimabili.

Le soluzioni dei sali di quest' acido riscaldate in contatto dell' aria si alterano in modo da rendere impossibile l'esame dei sali stessi.

L'acido solfonaftoico corrispondente al sale baritico più solubile non potè essere ottenuto allo stato puro.

L'acido isonaftoico (β di Merz) si comporta egualmente coll'SO_4H_2 e nell' intento di preparare un sale baritico caratterizzabile, giacchè quello ottenuto dalla diretta saturazione non apparve omogeneo, l'autore divise la soluzione del sale baritico in 2 parti, delle quali una venne trattata con SO_4H_2 sino a completa eliminazione del Ba e mescolata bollente all'altra metà. Col raffreddamento si separò una massa cristallina di un sale acido dell'isosolfonaftoico $(C_{10}H_7SO_5)Ba+aq$. Il sale neutro di bario $C_{10}H_6{}^{COO}_{SO_2O}$ Ba cristallizza con una molecola d' acqua e fuso con KOH fornisce l'acido ossiisonaftoico $C_{10}H_6{}^{OH}_{COOH}$ che cristallizza in aghi dall'acqua e che fonde a 212-213°.

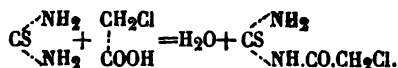
Le soluzioni dei suoi sali si alterano come quelle dell'acido αossinaftoico.

E. Priwoznik — *Sopra un' alterazione della ghisa cagionata da un'acqua minerale solforata.*

R. Maly — *Sulla solfoidantoina (glicolilsolfourea).*

Gettando della solfocarbamide a piccole porzioni nell' acido monocloracetico fuso, ancor prima che la quantità di solfocarbamide sia corrispondente al peso molecolare, il prodotto si rapprende in una massa di cristalli.

Sciolti nell'acqua, dalla soluzione ottenuta precipita, coll'aggiunta d'alcool, la monocloracetilsolfourea, generata secondo l'equazione:

$$CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\COOH\end{matrix} = H_2O + CS\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.CH_2Cl.\end{matrix}$$

É facilmente solubile nell'acqua, difficilmente nell'alcool e meno ancora nell'etere; non fonde senza scomporsi.

Trattando una soluzione acquosa a caldo con NH_3 si depositano col raffreddamento dei cristalli di solfoidantina:

$$CS\begin{matrix}NH.CH_2\\|\\NH.CO\end{matrix}$$

quasi insolubile nell'acqua, nell'etere e solubile nell'acqua bollente. I tentativi fatti per togliere lo zolfo alla solfoidantina e generare così la idantoina non condussero ad un buon risultato e così dicasi dell' azione del cianogeno che avrebbe dovuto dare una nantina solforata.

L' autore in una nota a questa memoria soggiunge che il lavoro di Volhard pubblicato negli Annalen 166-383, sopra il medesimo argomento, lo conduce a ritenere erronea la 1ª conclusione del lavoro surriferito.

Dr. H. Bunte — *Determinazione del punto di ebollizione dei liquidi all'altezza barometrica normale di* 760mm., (con tavola).

A. Butlerow — *Sulla preparazione del trimetilcarbinolo col metodo di Linnemann.*

Sono alcuni appunti alle indicazioni di Linneman che l' autore ritiene incompleti.

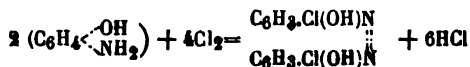
L. Gabba.

Journal für praktische Chemie

N. 11, a 13, 1873

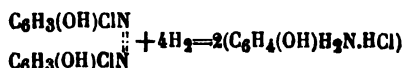
R. Schmitt e Dr P. G. Bennewitz — *Dell' ortobicloroazofenolo*, p. 1-10.

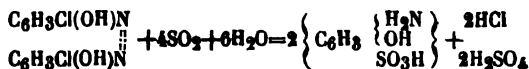
Mitscherlich tentò invano di ridurre colla soluzione alcoolica di KOH i due nitrofenoli (orto e meta) in azofenolo: resultato egualmente negativo hanno dato le ricerche tentate mercè l'azione degli ossidanti sopra i due amidofenoli conosciuti. Gli autori, per lo contrario, sono giunti ad ottenere un derivato biclorico dell'azofenolo trattando il cloridrato dell'ortoamidofenolo con cloruro di calce:

$$2\left(C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right)+4Cl_2=\begin{matrix}C_6H_3.Cl(OH)N\\ \vdots\\ C_6H_3.Cl(OH)N\end{matrix}+6HCl$$

a 3 gr. di cloridrato di amidofenolo sciolto in 150cc. di acqua si unisce una concentrata soluzione di cloruro di calce e si agita: si depongono dei fiocchi bianchi, che scompariscono coll'agitazione, mentre il liquido si colorisce in violetto intenso: quando i fiocchi cristallini non si sciolgono più, si interrompe l'affusione del soluto di cloruro di calce. Il precipitato si raccoglie, si lava, e si purifica facendolo distillare per mezzo di una corrente di vapore acquoso.

L'ortobicloroazofenolo è poco o punto solubile nell'acqua fredda, sciogliesi invece nell'acqua bollente, e più nell'alcool, nella benzina, e nell'etere; cristallizza in belli aghi aggruppati a ciuffetti, di color giallo: fonde a 86°; al di sopra di questa temperatura facilmente si scompone: è facilmente trasportato dal vapore acquoso. Esso ha odore che ricorda quello del chinone, tinge le mani in bruno.

L'H nascente agendo sopra l'ortodicloroazofenolo ripristina il cloridrato di amidofenolo:

$$\begin{matrix}C_6H_3(OH)ClN\\ \vdots\\ C_6H_3(OH)ClN\end{matrix}+4H_2=2(C_6H_4(OH)H_2N.HCl)$$

L'acido solforoso ed il solfato acido di sodio trasformano l' azofenolo biclorato in acido ortoamidofenolsolforico:

$$\begin{matrix}C_6H_3Cl(OH)N\\ \vdots\\ C_6H_3Cl(OH)N\end{matrix}+4SO_2+6H_2O=2\left\{C_6H_3\left\{\begin{matrix}H_2N\\OH\\SO_3H\end{matrix}\right\}\right\}+\begin{matrix}2HCl\\2H_2SO_4\end{matrix}$$

L'azofenolo biclorato reagendo col cloridrato di amidofenolo produce un composto violetto cristallizzato.

R. Ritthausen — *Sulla determinazione dell'azoto dei corpi proteici per mezzo della calce sodata*, p. 10-21.

Seegen e Nowak avrebbero trovato chè determinando l' azoto delle materie azotate col metodo di Will-Warrentropp si ottengono resultati sempre inferiori a quelli che si conseguono col metodo di Dumas. L'A. ritiene come non dimostrato, che la combustione con calce sodata debitamente condotta, offra dati inesatti.

L'A. crede che il metodo criticato messo in pratica con le cure convenienti, dia buoni effetti. Egli raccomanda di non adoperare che sostanze sottilmente polverizzate: la miscela si fa entro il tubo da analisi per mezzo di un filo di rame; si adopera tanta calce sodata che almeno raggiunga 40 volte il peso della sostanza: nella parte posteriore del tubo si pone zucchero umido : l' ammoniaca si determina allo stato di $(AzH_4Cl)_2,PtCl_2$.

Berthelot — *Preparazione dell'acido propionico per mezzo dell' ossido di carbonio e dell'alcoolato baritico*, p. 22.

H. Kolbe — *Osservazioni sulla memoria precedente*, p. 27-28.

Kolbe non può arrivare a comprendere come possa interpretarsi l' isomeria del propionato baritico col nuovo sale ottenuto da Berthelot. L'acido propionico non è che acido etilformico: quindi Berthelot dà un nome improprio al nuovo composto formiletilato di bario $C_2 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HCO \end{matrix} \right\} OBa$.

R. Schneider — *Sopra alcuni nuovi solfosali*, p. 29-41.

Facendo reagire una soluzione acquosa di solfoplatinato bisodioplatinoso $Na_2S, Na_2S \overset{II}{Pt}S, \overset{II}{Pt}S \} \overset{IV}{Pt}S_2$ con cloroplatinato sodico ($Na_2Cl_2,PtCl_4+6H_2O$). Schneider ha ottenuto Pt_2S_3, che può essere considerato come un solfosale proveniente della sostituzione di $\overset{IV}{Pt}$ a Na_4: perciò rappresentabile con la formola $\overset{IV}{Pt}S_2\{ \overset{II}{Pt}S, \overset{II}{Pt}S \} \overset{IV}{Pt}S_2$.

Dalla combinazione dei solfuri alcalini con varii solfuri metallici l'A. ha ottenuto:

$K_2S,3ZnS$ in lamine incolore madreperlacee iridiscenti;

$Na_2S,3ZnS$ polvere cristallina rossastra;

$Na_2S,3CdS$ polvere cristallina gialla, in cui col microscopio si vedono aghi piatti e lamine larghe.

H. Kolbe — *Notizia preliminare*, p. 41-42.

Reichenbach e Beilstein hanno cercato di dimostrare che l'acido salilico altro non è che acido benzoico. Kolbe ritiene invece sieno questi due isomeri. Ora egli ha trovato un metodo per ottenere con poca spesa e molta facilità acido salicilico con fenolo e CO_2. Variando un poco il metodo in luogo dell' acido salicilico egli ottiene l'acido parossibenzoico.

L'acido carbolico liquido del commercio contiene molto isocresolo (che bolle a 192°), ed in esso ha trovato un isofenolo, che produce colle basi composti meno solubili e meno facili a cristallizzare del fenolo ordinario.

E. Lincke — *Azione della potassa fusa sopra l'acido fenolparasolforico*, p. 43-50.

L'acido metafenolsolforico fuso con KHO produce pirocatechina; l'acido parafenolo solforico dà resorcina (Kekulé). Il sig. Lincke non ha però ottenuto quantità sufficiente di resorcina, da poter purificare e bene studiare. Riscaldando il fenolparasolfato di K con il doppio peso di KHO, e un po' d'acqua, dopo un certo tempo si manifesta una viva reazione, svolgesi H, ed un gaz con odore aromatico, e la massa divien bruna: la massa fusa trattata con acido solforico dà una sostanza resinosa: indi dal liquido per mezzo dell'etere si separa del fenolo ed un corpo $C_{12}H_{10}O_2$, che è da considerarsi come un difenilalcool. Questa sostanza, solubile nell'acqua bollente e non nell'acqua fredda, solubilissima nell'etere, fonde tra 157-158° si sublima e forma bei cristalli incolori aghiformi appartenenti al prisma rombico. Si scioglie negli alcali, ed è precipitato dagli acidi e dall'acetato di piombo; col bromo dà un prodotto cristallino solubile nell'alcoole. Allo stato vaporoso non è ridotto dallo zinco riscaldato. Coll'acido nitrico dà origine ad un prodotto nitrosostituito giallo, che coll'AzH_3 produce un sale ben cristallizzato. Coll'H_2SO_4 si converte in solfosale.

Questa sostanza, adunque, è identica con quella ottenuta da Griess trattando il nitrato di tetrazodifenil con acqua; ed isomera con l'altra ottenuta da Barth con la fusione del fenolo con la potassa.

L'autore crede che la formazione dell'alcoole difenilico avvenga nel modo seguente per l'azione del calore (superiore a 300° C) una parte del gruppo della benzina contenuto nell'acido parafenolsolforico si scinde in CO_2,C ed H: il residuo dell'acido solforico si unisce con la KHO, e due residui del gruppo benzinico si collegano per modo da produrre l'alcool difenilico.

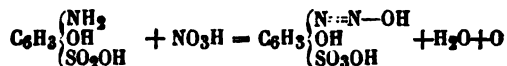
Dr. Bennevitz — *Sopra l'acido amidofenolsolforico e sopra l'acido diazofenolsolforico*, p. 50-54.

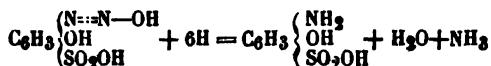
L' acido amidofenolsolforico $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} OH \\ AzH_2 \\ SO_2OH \end{matrix} \right.$ si ottiene trattando il bicloroazofenolo

con solfito acido di sodio. Si forma anche facendo agire l'acido solforico fumante con amidofenolo. Sembra questa sostanza appartenga alla serie *orto*. L'A. ha preparato e studiato il sale di bario cristallizzato (Ba 41,3 %).

Coll'acido nitroso ed anche coll'acido nitrico l'acido amidofenolsolforico si trasforma in acido diazofenolsolforico $C_6H_3\begin{cases}N{=}N{-}OH\\OH\\SO_2OH\end{cases}$ È una sostanza incolora, ma facilmente si colora in rosso. Si scioglie nell'acqua bollente, poco nell'acqua a 0°C.

Si forma lo stesso prodotto trattando l'acido amidofenolsolforico con acido azotico ed urea, o con nitrato di K e HCl. L'urea impedisce la formazione dell'acido nitroso: perciò deve avvenire la reazione seguente:

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_2OH\end{cases} + NO_3H = C_6H_3\begin{cases}N{=}N{-}OH\\OH\\SO_3OH\end{cases} + H_2O + O$$

L'H nascente converte l'acido diazofenolsolforico nell'acido amidofenolsolforico:

$$C_6H_3\begin{cases}N{=}N{-}OH\\OH\\SO_2OH\end{cases} + 6H = C_6H_3\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_2OH\end{cases} + H_2O + NH_3$$

Il metaamidofenolo coll'acido solforico fumante forma l'acido metaamidofenolsolforico, e questo alla sua volta si converte in acido metadiazofenolsolforico.

L. Henry — *Sopra i derivati della glicerina*, p. 54-73.

Dr. J. Gottlieb — *Dell'acido monoclorocitraconico*, p. 73 87.

L'anidride monoclorocitraconica si forma abbondantemente quando si scalda l'acido monoclorocitramalico:

$$C_5H_7ClO_5 = C_6H_3ClO_3 + 2H_2O.$$

Si purifica colla subblimazione; e si presenta sotto la forma di lamine incolore lucenti, dotate di odore aromatico; fonde a 100° C, e si sublima senza fondersi a temperatura più bassa; si scioglie molto bene nell'alcoole e nell'etere. Coll'acqua pare che formi un idrato, che col calore si scompone.

Questa anidride per l'azione delle basi, o dei carbonati dà luogo a diversi sali. L'autore ha analizzato i seguenti.

1) $2(C_5H_3ClO_4Ba)+7H_2O$ poco solubile in acqua, ma ben cristallizzabile;
2) $C_5H_3ClO_4Ag_2$ solubile nell'acqua calda, forma piccoli cristalli incolori;
3) $C_5H_3ClO_4Ag$ sale acido, cristallizzato sotto la forma di piccoli prismi;
4) $C_5H_3ClO_4Pb$ polvere cristallina bianca.

L'H nascente trasforma l'acido monoclorocitraconico in acido pirotartrico: e l'autore ha preso occasione da ciò per studiare il pirotartrato di argento $C_5H_6O_4Ag_2$; ed i corrispondenti sali di bario di calcio, e di rame.

Dr. Gottlieb — *Di un acido triclorobutirrico; notizia preliminare*, p. 87-88.

La sostanza oleosa che si ottiene per l'azione dell'acido cloroso sopra i citraconati (Carius), e che l'A. ha ottenuto anche nella preparazione dell'acido monoclorocitramalico (per mezzo dell'azione del Cl sul citraconato di Na), contiene un composto che ha la composizione dell'acido butirrico triclorato. Questo prodotto clorato cristallizza, e sublima; riscaldando i suoi sali con KHO a 100° si scindono in cloruri e diclorocrotonati:

$$C_4H_4Cl_3O_2K + HKO = KCl + C_4H_3Cl_2O_2K + H_2O$$

Questo acido triclorobutirrico sembra corrisponda a quel corpo che Cahours descrive col nome di acido bromocrotonico bibromato.

A. Gèlis — *Azione dello zolfo sull' arsenico*; p. 89-114. (Vedansi gli estratti dei giornali francesi).

F. Salomon — *Degli eteri misti dell'acido xantogenico*, p. 114-122.

L'autore insieme con il sig. Manitz ha studiato gli eteri metiletilico, e dimetilico dell'acido xantogenico.

Il primo $CS\left\{\begin{matrix}OCH_3\\SC_2H_5\end{matrix}\right.$: si ottiene trattando il metilxantogenato di potassio con C_2H_5I.

Ha odore e colore simile all'etere xantogenico; bolle a 184°; (D = 1,12). L'AzH_3 lo trasforma in metilxantogenamide $CS<\begin{matrix}OCH_3\\NH_2\end{matrix}$ che fonde a 43°.

Per l'azione dell'CH_3I con etilxantogenato di K si forma l'etere $CS<\begin{matrix}OC_2H_5\\SCH_3\end{matrix}$ isomero del precedente che bolle a 184°; (D = 1,129) coll' AzH_3 dà xantoganamide, che fonde a 38°.

L' etere, dimetilico $CS<\begin{matrix}OCH_3\\SCH_3\end{matrix}$ si ottiene trattando CH_3I, con metilxantogenato di K; bolle tra 167-168.

L'etililato di K trasforma tutti questi eteri nel sale $CO<\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix}$, che cristallizza in aghi sottili setacei: e ciò dimostra che il gruppo OC_2H_5 che è unito nell'etilato con K entra nella combinazione eterea, dalla quale escono (O,C_2H_5) o (O,CH_3). Il metilato di K si comporta in modo identico, che dà il sale $CO<\begin{matrix}OCH_3\\SK\end{matrix}$ il quale sciolto nello alcoole trasformarsi in $CO<\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix}$.

	Punto di ebollizione		Differenza
1)	$CS<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$	bolle a 200°	
			16°
2)	$CS<\begin{matrix}OC_2H_5\\SCH_3\end{matrix}$	» 184°	
			0°
3)	$CS<\begin{matrix}OCH_3\\SC_2H_5\end{matrix}$	» 184°	
			15-17°
4)	$CS<\begin{matrix}O.CH_3\\SCH_3\end{matrix}$	» 167-169	

F. Fischer — *Contaminazione di un acqua potabile a motivo dei rifiuti della fabbricazione del gaz*, p. 123-126.

Fischer ha trovato l'acqua di un pozzo di Hannover contaminata da molta AzH_3, e da solfocianuro da calce e da acido solforico, che provenivano dall'acqua ammoniacale e dalla calce adoperata nella purificazione, rigettata da una prossima fabbrica di gaz.

E. Grimaux — *Di una glicerina della serie aromatica*, p. 126-134. (Vedi estratti del Bullettin de la Société Chimique de Paris).

Rüdorff — *Determinazione volumetrica dell'AzH_3 nei suoi sali*, p. 134-136.

L'autore per impedire che durante l'ebollizione del soluto contenente AzH_3 e KHO

non siano trasportate delle gocciolette di soluzione potassica nel liquido acido titolato, fa passare una corrente di vapore acquoso nel soluto stesso.

Vogel — *Modo col quale si comporta il latte con la lacamuffa*, p. 137-144.

Secondo alcuni moderni chimici e fisiologi, il latte possiederebbe reazione anfotera, o anfigena cioè restituirebbe il colore azzurro alla carta di laccamuffa arrossata, ed arrossirebbe la carta azzurra o naturale della stessa laccamuffa. Soxhlet attribuisce anzi, questa proprietà da un lato ai fosfati neutri, dall'altro ai fosfati acidi che esistono contemporaneamente nel latte degli animali. L'autore si è convinto che il latte ben conservato non contiene acido lattico libero.

Il latte fresco contiene CO_2 in soluzione (circa 6 0/0 in vol.); perciò arrossa leggermente la tintura di laccamuffa; se si scalda il liquido rossastro, CO_2 si svolge e la laccanuffa diviene azzurra. L'autore poi ha soltanto in casi rari potuto trovare la duplica reazione sopracennata: per lo più il latte fresco è leggermente acido, come sopra abbiamo veduto, raramente neutro, rarissimamente alcalino. La reazione alcalina verificata da alcuni sperimentatori può dipendere da un pò di ammoniaca contenuta nel latte dipendentemente da alcune speciali circostanze.

F. Sestini.

Berichte der deutschen chemishen Gesellschaft

Anno VI, 1873, n° 15 e 16

---

318. **V. Meyer** — *Sull' azione del formiato sodico sull'acido solfobenzoico e sull'acido benzoico*, p. 1146.

Dietro l' osservazione di Richter (Gazz. chim, t. III, p. 588) che si forma l' isoftalato e tereftalato nella fusione dell'acido benzoico col formiato sodico, le esperienze precedenti dell'autore sulla sintesi degli acido isoftalico e naftoico avrebbero dovuto spiegarsi ammettendo che l'idrogeno del formiato sodico avesse prima eliminato il residuo dell'acido solforico, e che poi per l'azione del formiato sodico sull'acido benzoico e sulla naftalina riprodotti, si fossero formati i due acidi in principio cennati.

L'autore ha perciò sottoposto a nuovo esame la quistione e prova che l'acido isoftalico che si forma nella fusione del solfobenzoato col formiato non è punto proveniente dall'acido benzoico rigenerato. Che l'interpetrazione di tale reazione data da Richter non fosse poi molto probabile, si può anche dedurre dai seguenti fatti:

1°. Si conoscono due modificazioni dell'acido solfobenzoico, che fusi con la potassa forniscono un'*acido isoftalico* esente del tutto di acido tereftalico, e l'altro, acido *tereftalico* puro, come ha trovato Remsen. Questo fatto prova la trasformazione diretta del residuo dell'acido solforico col carbossile.

2°. Senhofer ha mostrato che fondendo il toluoendisolfato potàssico con formiato si forma l'acido toluoldicarbonico isomero dell'uvitinico. Cioè nella reazione entrano tanti carbossili quanto erano i residui dell'acido solforico.

3°. Ripetendo la fusione del benzoato potassico col formiato sodico nelle condizioni in cui l'autore si era precedentemente messo nelle sue esperienze, egli ha trovato che non ha luogo la reazione accennata da Richter; perchè ciò avvenga bisogna riscaldare ad una temperatura molto più alta.

L'autore poi prova il suo assunto in due diversi modi, cioè mostrando che nelle condizioni in cui egli opera non si forma acido tereftalico, per la fusione del formiato col solfobenzoato, ma solo, acido isoftalico e tioidronbenzoico (Ador) e che il solfobenzoico col formiato forniscono solfito ed isolftalico ad una temperatura e per una

durata di scaldamento, nelle quali il benzoato e il formiato non danno traccia di un acido dicarbonico.

L'autore termina infine coll'accennare che alla Società dei Naturalisti di Wisbaden, il prof. Wislicenus ha notificato che il Dr. Conrad ha trovato che per lo scaldamento del benzoato sodico sino a carbonizzazione si formano gli acidi isoftalico e tereftalico, senza bisogno dell'intervento del formiato.

319. **O. Meyer** — *Sulla costituzione della serie benzoica*, p. 1155.

320. **E. Klimenko** — *Una notizia*, p. 1158.

L'autore aveva precedentemente accennato che per l'azione della calce sull'etere e sull'amide bicloropropionica si formava un sale della composizione del carboacetoxilato calcico. Ha ora trovato che scomponendo lo stesso etere con l'ossido di argento si forma un sale argentico che cristallizza in fogliuzze bianche, poco solubili nell'acqua fredda e che contiene il 64, 4 p. 0/0 di argento.

321. **Th. Knösel** — *Sul trattamento dei residui di platino*, p. 1159.

Per rigenerare i residui di platino nei laboratorj, l'autore raccoglie i precipitati e li scaldi a b. m. con potassa o soda; quindi aggiunge a poco a poco le acque di lavaggio alcooliche dei precipitati di cloroplatinato. Il platino allora si riduce e si depone facilmente sotto forma di spugna che si lava ben con acqua e con acido cloridrico e si trasforma poi in cloruro. Il liquido filtrato non contiene che tracce insignificanti di platino.

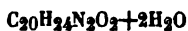
322. **T. Piccard** — *Sopra alcuni costituenti delle gemme del pioppo*, p. 1160.

L'autore corregge alcuni errori di stampa incorsi nella sua nota che porta il titolo di sopra (Gazz. chim. t. III, p. 589).

323. **R. Wagner** — *Una modificazione nel processo di fabbricazione della soda*, p. 1161.

324. **A. C. Oudemans Jr.** — *Sopra un nuovo idrato di chinina*, p. 1165.

Fino ad ora si conoscono gli idrati:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2+2H_2O$$
$$C_{20}H_{24}N_2O_2+3H_2O$$

dei quali, il primo si ottiene precipitando a caldo il solfato di chinina con l'ammoniaca ed è una massa vetrosa, ed il secondo per la precipitazione a freddo, ed è cristallino.

L'autore versando a poco a poco la soluzione di chinina nell'ammoniaca diluita ed alla temperatura di 15°, ha ottenuto un nuovo idrato contenente $9H_2O$. Esaminato al microscopio si scopre come amorfo, ma ad occhio nudo non si distingue dall'idrato contenente $3H_2O$: esso perde rapidamente dell'acqua per l'esposizione all'aria.

325. **A. C. Oudemans Jr.** — *Osservazione sul potere rotatorio molecolare dell'acido tartrico e dei suoi sali*, p. 1166.

326. **V. Meyer e C. Wurster** — *Sopra i nitrocomposti della serie grassa. Sesta comunicazione*, p. 1168.

Gli autori hanno esaminato l'azione degli joduri e bromuri sopra i composti metallici del nitroetane, nell'intensione di ottenere così sinteticamente dei nitrocomposti più ricchi in carbonio. Così per l'azione dell'acido jodoacetico sul composto potassico del nitroetane avrebbe dovuto formarsi dell'etere nitrobutirico:

$$CH_3.CH.NO_2.CH_2.COOC_2H_5.$$

I risultati ottenuti furono sempre negativi; si forma il joduro o il bromuro metallico ma non si riesce ad ottenere nessun composto organico caratteristico. L'azione del joduro di benzile che sembra dare risultati migliori non è stata ancora esaminata completamente.

Azione dell' acico solforico sul nitroetane. Gli autori, non sono riusciti a nitrare ulteriormente il nitroetane per l'azione dell'acido nitrico e solforico. Interessante è però il comportamento coll' acido solforico; si formano almeno tre acidi diversi, dei quali due sono già stati ottenuti allo stato puro ed analizzati.

Sciogliendo il nitroetane nell' acido solforico fumante e raffreddato, e scaldando quindi leggermente ha luogo una reazione energica accompagnata da svolgimento gassoso. Diluendo quindi con acqua, neutralizzando con carbonato baritico, filtrando dal solfato baritico e svaporando, cristallizza dell' *etilendisolfato baritico*, del quale furono preparati i corrispondenti sali piombico, argentico ed ammonico e l'acido libero; quest' ultimo fu ottenuto in prismi deliquescenti fusibili a 92°, mentre Husemann aveva trovato per p. di fus. 94°.

Nell'acido solforico ordinario il nitroetane si scioglie facilmente ed è riprecipitato dall' acqua. Se però si scalda per alcuni minuti ha luogo una reazione e si ottiene principalmente dell'acido acetico, insieme ad una piccola quantità di un sale baritico contenente *azoto*.

Trattando il nitroetane con potassa alcoolica è noto che non si forma un precipitato come per la soda; se poi si diluisce con acqua e si tratta con H_2SO_4 non separasi più del nitroetane; agitando allora con etere si estrae una sostanza cristallizzata in magnifici prismi, solubile nell' acqua e l'alcool e fusibile a 82° scomponendosi e svolgendo gas. Ulteriori esperienze mostreranno se questa sostanza sia azo od ossiazonitroetane.

327. **Em. Schöne** — *Sopra i biossidi di bario, stronzio e calcio,* p. 1172.

I. Convoy ha comunicato alla Società chimica di Londra alcune esperienze sui perossidi di calcio e stronzio (Gazz. chim. t. III, p. 513) senza conoscere che l'autore aveva già pubblicato a Mosca nel 1866 delle osservazioni simili.

328. **W. Markownikoff** — *Comunicazioni del Laboratorio chimico dell'Università di Odessa*, p. 1175.

St. Drobjasgin: *Trasformazione dell'acido dietoossalico in acido dietilacetico.* Trattando il dietoossalato etilico con PCl_5 si forma etere cloroisocaproico:

$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}CClCO_2C_2H_5$, che coll'amalgama di sodio si trasforma in acido isocaproico. L'etere dell'acido clorurato per la distillazione si scinde in etilcrotonato etilico ed HCl; lo stesso acido isocaproico si ottiene per la riduzione e successiva saponificazione dell' etilcrotonato etilico.

L' autore ha pure esaminato l' acido bibromo-isocaproico, ottenuto combinando il bromo con l'acido etilcrotonico, e fusibile a 77°.

St. Demtschenko: *Sulla formazione dei polimeri dell'aldeide isobutirica.* L'aldeide isobutirica si polimerizza nelle stesse circostanze dell' aldeide ordinaria, cioè per l'azione dell'acido solforico e dell'acido cloridrico gassoso: queste reazioni sono accompagnate da svolgimente di calore e pel raffreddamento il prodotto si rapprende in fini aghi. Il percloruro di fosforo agisce egualmente probabilmente a causa della piccola quantità di acido cloridrico risultante dall'azione dell'umidità.

La formazione dei polimeri ottenuti da Barbaglia può spiegarsi per la sola azione dell'acido cloridrico e dell'acqua. Il composto $C_8H_8O_2$ ottenuto da Barbaglia si fonde a 59 60° e si concreta nuovamente ad 88°; esso bolle a 194°.

St. Elissafof: *Sul cosidetto cetene.* L'autore che ha preparato questo idrocarburo col processo indicato dai suoi scopritori Dumas e Peligot distillando l' etal con l'anidride fosforica, non ha ottenuto un prodotto a punto di ebollizione costante, in modo che l'idrocarburo sinora considerato come cetene è un miscuglio di diversi idrocarburi.

E. Eghis: *Sopra alcuni metodi di preparazione degli eteri composti.* Partendo dall'idea che la eterificazione degli alcooli operata dagli acidi coll'intervento dell'acido solforico, sia dovuta alla formazione antecedente di acido etilsolforico, l' autore ha

pensato che con una quantità limita di acido solforico avrebbe potuto trasformarsi in etere composto, una quantità relativamente grande di alcool e di un acido organico. Scaldando infatti in un bagno di paraffina a 130° dell'acido solforico, e facendovi gocciolare un miscuglio di alcool e d'acido acetico, ha potuto ottenere, partendo da gr. 10 di acido solforico, gr. 232 di etere acetico (1).

Questo metodo può anche impiegarsi per preparare gli eteri degli acidi bibasici, e per l'etere succinico è migliore di tutti gli altri.

329. **C. Frommueller** — *Sul cianuro di tallio*, p. 1178.

Si prepara questo composto trattando una soluzione di solfato tallico con la quantità esattamente necessaria di idrato baritico, filtrando rapidamente dal solfato baritico ed aggiungendo alla soluzione fredda di ossidulo di tallio un eccesso di acido cianidrico: quindi si aggiunge un eccesso di alcool e dell'etere; allora si forma un precipitato pesante, amorfo, bianco; si decanta, si lava con alcool etereo e si dissecca nel vuoto.

Il cianuro tallico è facilmente solubile nell'acqua cristallizza da una soluzione acquosa calda in piccole fogliuzze splendenti; per lo scaldamento si fonde scomponendosi, la sua soluzione è scomposta facilmente dagli acidi, anche dal CO_2.

330. **E. Schaal** — *L'alizarina come indicatore nelle titolazioni*, p. 1180.

L'autore la suggerisce per impiegarla invece del tornasole, perchè molto più sensibile.

Per preparare il reattivo si scioglie l'alizarina nella potassa calda in modo che rimanga un eccesso di alizarina indisciolta; quindi si diluisce con acqua e si filtra. Questa soluzione è colorata in giallo dagli acidi e ritorna a diventar rossa cogli alcali.

Per rendere la soluzione inalterabile bisogna aggiungervi un poco di fenolo.

331. **F. Beilstein e A. Kupffer** — *Comunicazioni*, p. 1181.

I. *Sopra i cimeni.* Gli autori hanno comparato il cimene dell'essenza di cumino con quello della canfora, la cui identità era stata resa molto probabile dalle ricerche di Fittig, Koebrich ed Jilke.

Il cimene dell'essenza di cumino, liberato dal terpene che lo accompagna per l'azione dell'acido solforico, bolle a 175°. La sua densità è a 0°=0,8708 ed a 20°=0,8572; quando non contiene terpene i sui derivati cristallizzano facilmente.

Il cimene preparato dalla canfora col processo di Pott, bolle pure a 175° ed ha a 0° la densità di 0,8732.

Gli autori hanno esaminato principalmente i solfacidi di questi due cimeni ed hanno trovato i loro sali perfettamente identici nell'acqua di cristallizzazione che contengono, e nella solubilità. I sali di piombo e bario contengono $3H_2O$, quello di calcio $2H_2O$.

II. *Sull'essenza d'absintio.* L'essenza di *artemisia absinthium* è principalmente formata da un isomero liquido della canfora bollente a 204°. Gladstone vi ha inoltre trovato un idrocarburo ed un olio bleu che considera come identico a quello che si ottiene dall'essenza di camomilla.

(1) *Colgo questa occasione per render nota una osservazione che ho fatto or sono alcuni anni nella preparazione dell'etere acetico distillando un miscuglio di alcool, acido acetico ed acido solforico.*

Nei libri è detto che per tale preparazione bisogna adoperare acido acetico glaciale ed alcool assoluto; ora io ho trovato che appunto quando si impiega acido acetico glaciale ed alcool assoluto si ottiene il minimo rendimento in etere acetico e che sovente anzi l'eterificazione quasi non avviene del tutto; mentre che aggiungendo un poco di acqua le proporzioni dell'etere acetico formato è considerevole.

Un fenomeno simile pare che si presenti anche nella preparazione del joduro etilico col fosforo bianco ed il jodio, quando si impiega alcool assoluto. E. PATERNÒ

Gli autori hanno isolato dalla essenza commerciale un *terpene* bollente a 160°, dell'*absinto* $C_{10}H_{16}O$ bollente a 195°, e il corpo bleu sopracennato e che è un miscuglio di un terpene e di un polimero della canfora.

L'absintol non dà acido canforico per l'azione dell'acido nitrico, nè acido canfocarbonico per l'azione del sodio e dell'anidride carbonica; trattato con P_2S_5 dà un cimene identico a quello sopradescritto.

III. *Sull'acido cuminico.* Si prepara facendo gocciolare l'essenza di cumino sulla potassa fusa contenuta in un vase di ferro, munito di un tubo a distillazione a bolle poi si aggiunge, e acqua si distilla per separare il cimene. L'acido se parato dalla soluzione alcalina aggiungendo acido cloridrico, si fonde a 114°.

Il suo *sale baritico* $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba+2H_2O$ cristallizza in laminette madreperlacee, e non perde l'acqua sopra l'acido solforico; 100 p. di acqua sciolgono a 20°,5 p. 0,996 del sale anidro.

Il *sale calcico* contiene $5H_2O$ e cristallizza in aghi setacei aggruppati a semisfera; sull'acido solforico perde $3H_2O$: p. 100 di acqua ne sciolgono a 20°,5 p. 0,810.

Il *sale magnesico* cristallizza in sottili fogliuzze madreperlace contenenti $6H_2O$; p. 100 di acqua ne sciolgono p. 0,825 alla temperatura di 20°,5.

332. **F. Beilstein** — *Sopra i derivati metallici della cianamide*, p. 1185.

I composti argentico e ramico della cianamide descritti da E. Mulder (*Gazz. chim.* t. III, p. 503) erano stati ottenuti già da molto tempo dall'autore insieme a Geuther (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 108, p. 94, 1858).

333. **F. Baumstark** — *Ricerche sull'acido colico*, p. 1185.

L'*acido colico* $C_{24}H_{40}O_5$ è monobasico e biatomico, come risulta dall'esame dei suoi eteri.

Il *colato etilico* $C_{24}H_{39}(C_2H_5)O_5$ si ottiene per l'azione dell'acido cloridrico sulla soluzione alcoolica dell'acido; si purifica precipitandolo con acqua, lavandolo con soda e sciogliendolo nell'etere; costituisce una massa resinosa. La soda lo scompone a 120° in colato sodico ed alcool. Hoppe-Seyler descrive il colato etilico e metilico come composti cristallini, ed aggiunge che l'etere etilico scaldato con ammoniaca alcoolica o acquosa a 120° non fornisce l'amide, ma solo il sale ammonico. L'autore infine scaldando con ammoniaca alcoolica a 120° ha ottenuto nettamente la *colamide* $C_{24}H_{39}O_4NH_2$, la quale è una massa resinosa giallastra insolubile nell'acqua, e solubile negli acidi, l'alcool e l'etere.

L'autore non è riuscito ad introdurre nell'etere colico l'acetile per l'azione del cloruro di acetile; al contrario però se si scalda a b. m. quest'etere per alcune ore con cloruro di benzoile si forma il composto $C_{24}H_{38}(C_2H_5)(C_7H_5O)O_5$, sotto forma di una massa resinosa solubile nell'alcool e l'etere.

L'ossidazione regolata trasforma l'acido colico in acido coloidinico, che sembra risultare per lo meno dalla condensazione di quattro molecole di acido colico.

Per la distillazione secca pare si ottenga un'anidride.

334. **R. Symons e Th. Zincke** — *Sull'acido difenilacetico e l'acido benzilico*, p. 1188.

Le trasformazioni dell'acido benzilico possono tutte interpretarsi ammettendo una delle due seguenti formole di struttura:

$$(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H \quad o \quad C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$$

delle quali la prima fu proposta da Städeler, l'altra da Zinche. Secondo la prima delle formole l'acido benzilico sarebbe dell'acido difenilglicolico, e l'acido derivatone da Jena il difenilacetico; gli autori si sono proposti di fare la sintesi di quest'ultimo e di trasformarlo in ossiacidi per farne un esame comparativo.

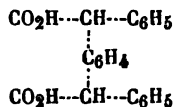
La sintesi dell'acido difenilacetico riesce solamente per l'azione dello zinco sopra un miscuglio di benzina e acido fenilbromacetico $C_6H_5.CH.BrCO_2H$; tutti gli altri metodi che avrebbero dovuto fornirlo hanno dato risultati negativi. Dal prodotto della

reazione, molto energica, che è uno sciroppo denso che contiene probabilmente il difenilacetato zincico fuso, si ottiene difficilmente l'acido puro. Bisogna per conseguire ciò fare cristallizzare diverse volte il sale baritico nell' alcool; poi si trasforma in etere etilico, il quale purificato per cristallizzazione e saponificato fornisce l' acido puro. L'acido difenilacetico così ottenuto è poco solubile nell'acqua fredda, facilmente solubile nell'acqua calda dalla quale cristallizza in sottili aghi splendenti; si fonde a 145-146°, e fornisce benzofenone all'ossidazione.

Il *sale baritico* $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba+2H_2O$ cristallizza dalla soluzione acquosa in aghi splendenti riuniti; dall'alcool cristallizza in grossi cristalli monoclini che contengono due molecole del solvente. Il *sale calcico* $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca+2H_2O$ è simile a quello baritico, ma meno solubile; il *sale di zinco* si presenta in aghi splendenti che si fondono sotto l'acqua per lo scaldamento; il *sale argentico* è un precipitato bianco caseoso.

L'*etere etilico* cristallizza dall'alcool in prismi rettangoli scoloriti. Queste esperienze non lasciano dubbio che quest'acido sia identico a quello della medesima composizione ottenuto da Jena, partendo dall'acido benzilico.

Nella reazione precedente insieme all'acido difenilacetico se ne forma in piccola quantità un altro, il cui sale baritico è insolubile nell'alcool e che gli autori considerano come un acido bibasico della composizione:

$$\begin{array}{c} CO_2H---CH---C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_4 \\ \vdots \\ CO_2H---CH---C_6H_5 \end{array}$$

Gli autori sono inoltre riusciti a trasformare l'acido difenilacetico in un ossiacido che hanno trovato perfettamente identico all'acido benzoico.

Perciò si tratta con vapori di bromo l'acido difenilacetico scaldato a 140-150°, e quindi facendo bollire con acqua o idrato baritico.

335. **E. Salkowski** — *Sintesi dell'acido taurocarbamico*, p. 1191.

L'autore aveva precedentemente mostrato che la taurina nell' organismo umano si trasforma in un acido che si trova nell' urina e che deve considerarsi taurocarbamico, mentrechè nei *conigli* subisce una modificazione diversa e si ottiene un altro acido che può considerarsi come un prodotto di trasformazione del taurocarbamico che si formerebbe prima e che verrebbe scomposto nel loro organismo.

L' autore volendo provare ciò, ha dovuto preparare prima una certa quantità di acido taurocarbamico, e per abbreviare ha tentato di averlo per sintesi. Vi è riuscito sciogliendo in acqua molecole eguali di taurina e di cianato potassico, e svaporando il miscuglio a consistenza sciropposa; pel raffreddamento si ottiene allora una massa cristallina che contiene il taurocarbamato potassico, dal quale si ricava l'acido libero trattando con acido solforico ed alcool, e svaporando l'alcool.

Questa reazione è simile a quella osservata da Wislicenus nella produzione dell'acido idantoico col solfato di glicolla ed il cianato potassico.

336. **R. Gerstl** — *La chimica alla 43ª riunione dell' associazione Britannica in Bradford*, p. 1194.

H. Schiff — *Corrispondenza di Firenze del* 30 *settembre* 1873, p. 1201.

Oltre al sunto delle memorie e pubblicate in questo giornale, la corrispondenza contiene un breve cenno sopra una pubblicazione del prof. E. Bechi intitolata «*Saggi di esperienze agrarie*» e la notizia, che, il prof. Schiff aveva avuto occasione di preparare l' acetato del trinitrofenol descritto da Tommasi e David (*Gazz. Chim.* t. III) i cui risultati conferma.

338. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 1204.

339. **A. Kuhlberg** — *Corrispondenza di Pietroburgo del* 3/15 *maggio e del* 13/25 *settembre* 1873, p. 1207.

N. Zinin ha osservato che la benzoina non bolle senza decomposizione e che per la fusione diviene gialla e acquista odore d' idruro di benzoile: distillando tre volte successivamente 30 grammi di benzoina egli ha ottenuto un miscuglio principalmente formato d'idruro di benzoile, benzile, desossibenzoina e acqua.

Th. Purgold si occupa dell'azione del cloruro di etile sull'acido solforico (*Gazz. chim.* t. III, p. 460).

N. Flawitzky fa delle osservazioni sulle relazioni che passano fra il calorico specifico dei gas a pressione e volume costante, il loro peso molecolare, il numero di atomi contenuti nelle molecole ed il lavoro esterno che si produce scaldando l'unità di peso di un gas per 1°.

N. Borodulin ha trovato che per l'azione del permanganato potassico sullo zucchero intervertito si forma come prodotto principale dell'acido formico, insieme ad acido carbonico ed ossalico.

N. Borodulin si occupa pure della determinazione degli elementi minerali nel succo. Il succo si svapora, si carbonizza e si brucia aggiungendovi acido solforico. Le ceneri ottenuti (solfati) si sciolgono in un volume d'acqua eguale a quello primitivo del succo e per mezzo della determinazione del peso specifico di questa soluzione se ne determina la quantità.

V. Richter: *Fusione dell' acido benzoico col formiato sodico* (Gazz. chim. t. III, p. 588).

C. Kern ha studiato l' azione del cloroformio sul iodoformio e la preparazione del potassio col suo solfuro ed il ferro.

Radenowitsch ha osservato la formazione del perossido d'idrogeno esponendo un miscuglio di essenza di terebentina, o altra essenza, con acqua alla luce solare.

Seduta del 13/25 settembre—E. Schöne pubblica una memoria estesa sull' azione reciproca dell'acqua e dell'ozono.

Barsilowsky ossidando la paratoluidina con permanganato ha ottenuto dell'azotoluene identico a quello preparato da Petrino dal nitrotoluene solido, oltre ad una sostanza rossa fusibile a 244-245° e della composizione C_7H_7N.

P. Alexejeff. Claus ha osservato la formazione dell'azobenzina per l'azione dell'amalgama di sodio sopra un miscuglio di nitrobenzina ed anilina; l' autore crede che sino a che questa reazione non sia fatta quantitativamente, si può sempre credere che l'azobenzina derivi dalla sola nitrobenzina. L' autore ha inoltre esaminato l'azione dell'amalgama di sodio sul nitrostirol (p. di fus. 56-57°) ed ha ottenuto un liquido rosso che contiene probabilmente azostirol.

A. Kurbatow ha esaminato l' essenza estratta dalla radice di *Acorus Calamus*; essa distilla da 140 a 280°; frazionando la porzione bollente sotto 170° si ottiene un liquido bollente a 158-159° della composizione $C_{10}H_{16}$, che con HCl si combina formando una massa cristallina fusibile a circa 65°. Ha pure isolato un altro idrocarburo della medesima composizione bollente a 255 258°.

W. Markownikoff ha studiato l'ossidazione della dicloridrina allo scopo di conoscere se essa è un miscuglio di due isomeri. Egli ha prima ossidato, con l'acido cromico, la dicloridrina preparata con l'epicloridrina e l'acido cloridrico ed ha ottenuto del dicloroacetone fusibile a 43°, e cristallizzato in tavole rombiche. Esaminando poi la dicloridrina gregia, per la quale non ha potuto trovare un punto di ebollizione costante, ha conosciuto che ciò dipende dal trovarsi mischiata e dell' acetatocloridrina; che poi non contenga due isomeri si deduce dal fatto che le diverse porzioni forniscono tutte all'ossidazione lo stesso dicloracetone cristallizzato.

Lagermark ha esaminato gli *jodobrometileni* C_2H_4BrJ isomeri. Egli oltre ai di isomeri preparati da Reboul per la combinazione del C_2H_3Br con HI e bollenti u a 142°, l' altro a 162°, ne ha ottenuto un terzo facendo assorbire l' etilene da u miscuglio di bromo e jodio nel rapporto degli equivalenti. Esso bolle sotto la pres

sione ordinaria a 160° scomponendosi parzialmente, e si presenta in cristalli prismatici fusibili a 25°,5.

A. Tegarten ossidando la clorobromidrina con acido cromico, ha ottenuto un clorobromoacetone fusibile a 34°,-35°,5.

K. Timirasecο ha fatto delle esperienze sulla decomposizione del CO_2 per mezzo delle piante nello spettro solare. La curva di scomposizione non è in relazione collo spettro luminoso e non coincide nemmeno con lo spettro di assorbimento della clorofilla.

340. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti Giornali di Chimica*, (22 luglio ottobre).

341. **Em. Schöne** — *Sul comportamento dell'ozono con l'acqua*, p. 1294.

I risultati ai quali è pervenuto l'autore sono i seguenti:

1. L'ozono non trasforma l'acqua in perossido d'idrogeno.

2. L' ozono è assorbito dall' acqua in quantità considerevole ed anche alla temperatura ordinaria.

Il massimo osservato fù di gr. 0,0189 o 8,81 c.c. di ozono (O_3) per un litro di acqua alla temperatura di 18°,2 ed alla pressione di 741,5 mm. Se l' ossigeno ozonizzato contiene dell'azoto la quantità di ozono assorbita è minore di quella che si assorbe con gaz privo in azoto essendo eguali tutte le altre condizioni.

3. L'ozono in contatto dell'acqua non subisce alcuna modificazione qualitativa.

4. Facendo passare dell'ossigeno ozonizzato per l'acqua, diminuisce la quantità di ozono che contiene.

5. Poichè facendo passare l'ossigeno ozonizzato per l'acqua la quantità di ozono diminuita è maggiore di quella assorbita dall'acqua, e la diminuizione dell'ozono continua quando l'acqua ne è già satura, così la diminuzione dell' ozono non può attribuirsi all'assorbimento, ma deve considerarsi come dipendente da un'azione decomponente dell' acqua.

6. Abbandonando l'ossigeno ozonizzato in contatto con l'acqua alla temperatura ordinaria, si opera una trasformazione dell' ozono in ossigeno ordinario, per effetto della quale la quantità di ozono si riduce, dopo 3 giorni, a circa la metà, e sparisce del tutto dopo 15 giorni.

7. La trasformazione dell' ozono in ossigeno ordinario in contatto dell' acqua ed alla temperatura ordinaria, è accompagnata da un aumento di volume.

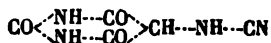
342. **J. V. Janovsky** — *Analisi di due minerali della Groenlandia*, p. 1230.

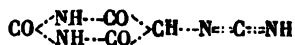
343. **E. Mulder** — *Sulla sintesi dell'acido urico e sull'acido isourico*, p. 1233.

Baeyer cercando di operare la sintesi dell'acido urico per l'azione del cianato potassico sull' uramile (dialuramide) ha ottenuto un acido che contiene gli elementi d'una molecola d'acqua in più dell'acido urico, e che disse pseudourico.

L'autore, dopo avere discusso le diverse formole proposte da Strecker, Erlenmeyer, Kolbe e Baeyer per la costituzione dell'acido urico, espone le esperienze ch'egli ha fatto per produrlo sinteticamente, facendo reagire la cianamide con l'alloxantina.

Egli ha infatti ottenuto in questa reezione un acido della composizione di quello urico, che chiama isourico, assegnandogli la formula:

$$CO{<}\begin{matrix}NH\text{---}CO\\NH\text{---}CO\end{matrix}{>}CH\text{---}NH\text{---}CN$$

che é quella proposta da Kolbe per l'acido urico, o pure l'altra:

$$CO{<}\begin{matrix}NH\text{---}CO\\NH\text{---}CO\end{matrix}{>}CH\text{---}N{=}C{=}NH$$

che è quella di Erlenmeyer.

Aggiungendo dell'acido cloridrico alla soluzione potassica dell' acido isourico si ottiene un precipitato gelatinoso, come con l'acido urico, ma che non diventa cristallino quando lo si scalda con un eccesso di acido cloridrico. La soluzione d'isourato potassico dà col nitrato di argento un preçipitato nero, come l'urato. Però le reazioni del nuovo acido sembrano differenti da quelle dell'acido urico.

L'autore continua lo studio del nuovo acido e si propone di esaminare il comportamento dell'acido idulirico con la cianamide.

344. S. Grucarevic e V. Merz — *Acetoni degli idrocarburi aromatici, e i cloruri acidi*, p. 1238.

Abbiamo già accennato (V. Gazz. chim. t. III, p. 201 e 596) le esperienze degli autori su questo riguardo. Daremo ora il sunto dei principali risultati che hanno ottenuto.

α e β-naftilfenilacetone. Scaldando cloruro di benzoile e naftalina con zinco, a 170-180° ha luogo una reazione energica e si svolgono torrenti di acido cloridrico: il prodotto della reazione, dopo il raffreddamento, costituisce un olio denso, che si solidifica dopo molto tempo; sottoponendolo alla distillazione passa prima della naftalina, e sopra 300° si ottiene un olio giallo rossastro, di odore di mandorle amare, che comincia a cristallizzare dopo alcuni giorni e si rapprende poi quasi completamente. Sciogliendolo allora in un miscuglio d'alcool ed etere e facendolo cristallizzare, si ottengono dei prismi, e poi dei prismi mischiati con fini aghi; la sostanza cristallizzata in prismi costituisce il naftilfenilacetone α già descritto e fusibile a 75°,5; gli aghi, che sono in quantità molto minore, si fondono a 82° e costituiscono l'altro isomero naftilfenilacetone β.

Per ottenere molto prodotto la proporzione dello zinco deve essere piccola; il cloruro di benzoile non reagisce direttamente sulla naftalina, ma se esso contiene contemporaneamente delle tracce di acido benzoico e di percloruro di fosforo, allora si stabilisce una reazione energica, e si formano gli acetoni precedenti.

αdinaftilacetone. Per preparare questo composto fu portato all'ebollizione un miscuglio di cloruro di αnaftoile e naftalina e quindi vi si immerse una striscia di zinco: terminata la reazione si distillò, e dalla parte cristallina che distilla sopra 300° fu separato l'αdinaftilacetone, già descritto dagli autori.

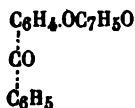
βdinaftilacetone. Fu preparato adoperando il cloruro di βnaftoile; si ottengono due sostanze della medesima composizione $C_{10}H_7.CO.C_{10}H_7$; una cristallizzata in fogliuzze splendenti fusibili a 164°,5-165, in aghi fusibili a 125°,5.

Difenilacetone. La reazione avviene ed anche difficilmente, scaldando a 180-200° in tubi chiusi, e si forma solo una piccola quantità di difenilacetone (p. di fus. 49°).

Tolilfenilacetone. Si forma lentamente ed in piccola quantità; si produce il paratolilfenilacetone.

Cumilfenilacetone. Fu ottenuto adoperando il cimene dalla canfora, e costituisce un olio bollente a 340° circa.

Benzoato di benzoilfenol. Scaldando del fenol con un eccesso di cloruro di benzoile sino a che si svolge acido cloridrico ed aggiungendo quindi dello zinco, la reazione ricomincia, e dal prodotto si può separare una sostanza cristallizzata in fogliuzze della composizione del benzoato del fenolbenzoilato:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.OC_7H_5O \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ C_6H_5 \end{array}$$

Esso si scioglie poco nell'alcool ed anche poco nell'etere; dall'alcool bollente cristallizza in fogliuzze splendenti fusibili a 112°,5; a 100° è decomposto dalla potassa alcoolica in acido benzoico ed in una sostanza che è probabilmente il benzoilfen[illegible].

345. **S. Grucarevic e V. Merz** — *Sdoppiamento di alcuni acetoni con la calce sodata*, p. 1246.

I due naftilfenilacetoni α e β scaldati con la calce sodata verso 350°, si scindono in naftalina ed in benzoato sodico.

L'αdinaftilacetone fornisce naftalina ed acido naftoico; ma si formano anbe le modificazioni di quest'ultimo; ciò prova che il dinaftilacetone è $\alpha C_{10}H_7.CO.\beta C_{10}H_7$, ciò che fu confermato dal fatto ch'esso si forma scaldando a 180° in tubi chiusi il mercurodinaftile con il cloruro di βnaftoile.

Il βdinaftilacetone fornisce naftalina ed acido βnaftolico solamente; e ciò tanto la modificazione fusibile a 165°, quanto quella fusibile a 125°,5.

346. **V. v. Richter** — *La chimica alta quarta riunione dei Naturalisti Russi in Kasan*, p. 1249.

Lobanoff ha esaminato i prodotti jodurati del fenol. I jodofenol preparati col processo di Koerner possono separarsi per distillazione col vapor d'acqua; prima passa il jodofenol liquido (metajodofenol di Koener), quindi il solido (ortojodofenol) ed infine del trijodofenol. Oltre ai due jodofenol esaminati da Koerner si forma pure la terza modificazione; essa è più solubile nell'acqua delle altre, e si trova quindi in parte nella soluzione acquosa dopo la precipitazione del prodotto greggio, ed in parte nell'acqua distillata; si fonde a 89°: allo stato puro cristallizza dall'etere in aghi e dall'alcool in grosse tavole esagonali; è probabilmente identico al jodofenol ottenuto da Koerner dalla paranitroanilina. Il jodofenol solido (orto) si fonde a 64-66°; è poco solubile nell'acqua e cristallizza dall'alcool e l'etere in aghi piatti. Il jodofenol liquido non si solidifica a — 23°

Caratteristico è il comportamento dei tre jodofenoli col cloro e con l'acido nitrico; il parajodofenol non perde jodio nè per l'azione del cloro nè per quella dell'acido nitrico, mentre che il jodofenol liquido reagisce con ambo, e l'ortojodofonol non perde jodio per l'azione del cloro, ma sì con l'acido nitrico.

Dianin ha esaminato l'azione del cloruro ferrico sui naftoli isomeri. Aggiungendo ad una soluzione acquosa di naftol una di cloruro ferrico, questo viene ridotto in cloruro ferroso, secondo l'equazione seguente:

$$2C_{10}H_8O-H_2=C_{20}H_{14}O_2$$

I nuovi composti ottenuti da due naftoli sono isomeri fra loro. Quello ottenuto dall'αnaftol forma piccole fogliuzze rombiche, di splendore argentico, fusibili a 300°; col cloruro ferrico dà una colorazione rosso-violetta, con l'acido nitrico un precipitato violetto. L'altro, ettenuto dal βnaftol, cristallizza in prismi quadrati fusibili a 218°: col cloruro ferrico dà una colorazione verdastra che per lo scaldamento diventa rossa e quindi bruna; con l'acido nitrico si colora in verde bruno. Ambo gl'isomeri sono insolubili nell'acqua poco solubili nel cloroformio e la benzina, solubilissimi nell'alcool e l'etere.

Schalfejeff ha esamina il *rautenöl*. Esso è metilnonilacetone e fornisce per ossidazione dell'acido pelargonico; l'autore ha preparato l'amide di quest'acido scaldando il suo etere etilico con ammoniaca a 120-130°; essa forma fogliuzze rettangolari fusibili a 92-93°.

Golubeff per la riduzione del nitrobenzile ha preparato l'amidobenzile $C_{14}H_{11}(NH_2)O$; cristallizza in aghi fusibili a 94°, si scioglie in 300 p. di acqua bollente ed è molto solubile nell'alcool.

Borodin ha continuato lo esame dei prodotti di condensazione del valeral e dell'enantol.

Borodin si occupa pure della costituzione dell'idrobenzamide e della sua trasformazione in amarina.

Butlerow considera la pinacolina come un acetene $(CH_3)_3.C{-}CO{-}CH_3$.

Gustavson espone i risultati generali dell'azione reciproca di diversi cloruri e bromuri.

Flawitzky ha esaminato l'amilene, bollente a 25°, che si forma per l'azione della potassa alcoolica sul joduro dell'alcool isoamilico: i derivati ottenuti sono identici a quelli dell'amilene ordinario.

Ley ha esaminato i due alcooli amilici che si ottengono dall'alcool amilico di fermentazione per mezzo dell'acido amilsolfonico.

Fuchs ossidando il diparatolilacetone, che si ottiene per la distillazione del paratoluato calcico, ha ottenuto un acido $C_6H_4.CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$.

Popoff per la distillazione dell'isobutirato calcico ha ottenuto il dipseudopropilacetone $\left.\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CH(CH_3)_2\end{matrix}\right\}CO$, identico a quello ottenuto da Markownikoff ossidando l'acido dipseudopropilossalico. Ha pure preparato il fenilpseudopropilacetone $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO$ distillando un miscuglio di benzoato con isobutirato calcico; bolle a 209-217° e fornisce all'ossidazione acido benzoico, acetico e carbonico.

Seytzeff trattando il cloruro di succinile, mischiato con acido acetico e diluito con etere, con l'amalgama di sodio ha ottenuto l'aldeide $C_2H_4\left\{\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}\right.$; essa bolle a 201-203°, si scioglie in acqua e si combina al bisolfito; ossidata fornisce acido succinico; ossidata con ossido d'argento dà però insieme all'acido succinico l'acido $C_2H_4\left\{\begin{matrix}COH\\CO_2H\end{matrix}\right.$.

Seytzeff e Grabowsky hanno esaminato i derivati solforati degli alcooli butilici isomeri.

Tupoleff ha esaminato l'acido etilmalonico.

Glinsky si occupa dell'azione del cianuro potassico sull'aldeide clorurata. Egli ha inoltre ottenuto l'acido jodolattico.

Orlowsky ha esaminato il terebene e il cimene che ne deriva.

Richter espone diverse esperienze infruttuose per ottenere il terzo nitrofenol.

Elketoff ha trovato che il bromuro d'isobutile scaldato a 230-240°, si trasforma nel bromuro del trimetilcarbinol.

Preobrashensky espone delle considerazioni sull'impiego del calore latente per la soluzione delle questioni chimiche.

347. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 27 ottobre 1873*, p. 1260.

348. *Patenti per la Francia*, p. 1269.

E. PATERNÒ

Bulletin de la Société chimique de Paris

t. XX dal n. 8 al n. 10

R. Fresenius — *Separazione dello zinco dal cobalto ed il nichel*, p. 345.

Alla soluzione dei cloruri si aggiunge una quantità di cloruro ammonico corrispondente a 25 volte la quantità di cobalto o nichel, si svapora a secco e si calcina: lo zinco si volatilizza allo stato di cloruro, insieme al cloruro ammonico.

Dingler's polytecnisches Journal t. CCIX, p. 77.

J. Loewe — *Saggio dei minerali di piombo*, p. 345-346.

Il metodo generale di saggio dei minerali di piombo, consistendo nel trattarli con acido nitrico, si ha una perdita nel caso di minerali solforati, per la formazione

del solfato di piombo insolubile. Si rimedia a ciò profittando della solubilità di quest'ultimo nell'iposolfito sodico.

Dopo il trattamento con acido nitrico, si spossa il residuo con acqua bollente, lo si fa digerire con una soluzione concentrata e fredda di iposolfito sodico, si spossa di nuovo con acqua, si precipita il piombo, dal liquido filtrato, per mezzo dell'H_2S o solfuro di ammonio, si trasforma questo solfuro in solfato, e si aggiunge il suo peso a quello ottenuto direttamente.

Dingler's polytecnisches Journal t. CCIX, p. 139.

P. Charpentier — *Nuovi metodi di dosamento volumetrico del ferro e degli alcali*, p. 346 347.

Questi metodi riposano sul fatto della colorazione rossa che si produce per l'aggiunta di solfocianato potassico ad un sale ferrico, e della scomposizione in solfocianato potassico e idrato di ferro, che il solfocianato ferrico subisce per l'azione della potassa.

Per titolare la potassa l'autore discioglie gr.0,5 di ferro nell'acido cloridrico diluito, ossida con clorato di potassa, diluisce ad 1 litro, ed aggiunge a 100cc. di questa soluzione, perfettamente *neutra*, solfocianato potassico. In seguito vi aggiunge potassa sino a scolorazione completa, determinandone così il titolo in rapporto ad un peso conosciuto di ferro.

Per saggiare una materia ferruginosa qualunque si trasforma il ferro in cloruro ferrico *neutro*, e si procede poscia colla soluzione titolata di potassa.

Saggi alcalimetrici. Se in un liquido alcalino si mette idrato ferrico recentemente precipitato e solfocianato potassico, e poi vi si aggiunge dell'acido cloridrico titolato, quando l'alcali sarà neutralizzato ed una traccia d'idrato ferrico si sarà disciolto, apparirà il colorito rosso del solfocianato ferrico.

Questo metodo può egualmente essere impiegato per l'acidimetria.

Revue universelle des Mines, t. XXXIII, p. 302.

E. Reichardt — *Separazione dell'ossido d'uranio dall'acido fosforico*, p. 347-348.

Si scioglie il fosfato d'uranio nel carbonato sodico e si precipita con un sale di magnesio. Se il precipitato di fosfato d'uranio é antico, bisogna discioglierlo nell'acido cloridrico caldo (aggiungendo acido nitrico per ossidare il ferro) aggiungervi poscia soda in eccesso, e precipitare dal liquido filtrato l'acido fosforico per mezzo dell'ammoniaca e del cloruro di magnesio. Dopo 24 ore si separa il fosfato ammonico magnesiaco, si acidifica il liquido con acido cloridrico, si scalda, e si precita l'ossido d'uranio con l'ammoniaca, non in grande eccesso.

Archiv für Pharmacie (3) t. II, p. 232.

E. Reichardt — *Separazione dell'acido molibdico e dell'acido fosforico*, p. 348.

Si discioglie la combinazione fosfomolibdica in carbonato di soda bollente, si precipita l'acido fosforico con un miscuglio di cloruro di magnesio, sale ammonico ed ammoniaca, si tratta il liquido con un miscuglio di acidi cloridrico e nitrico, si si svapora e si lava con acqua il residuo di acido molibdico.

Si può anche precipitare quest'ultimo con idrogeno solforato, dopo avere acidificato con HCl la soluzione separata dal fosfato ammonico magnesiaco.

Archiv für Pharmacie (3) t. II, p. 234.

Butlerow — *Preparazione degli eteri iodidrici*, p. 355.

Per preparare il joduro di metile l'autore impiega un pallone, contenente l'alcool metilico ed il fosforo rosso, comunicante con due refrigeranti a riflusso, per uno dei quali fa cadere il jodio per piccole porzioni.

Prepara il joduro d'isobutile facendo passare una corrente d'acido jodidrico, proveniente dall'azione dell'acqua sul joduro di fosforo, attraverso alcool isobutilico bollente; e il joduro di butile terziario facendo assorbire l'isobutilene da una soluzione d'acido iodidrico saturato a 10° e mantenuta fredda.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI, p. 561.

J. H. Gladstone e A. Tribe — *Azione della coppia zinco-rame sui ioduri d'amile e di metile,* p. 355-356.

Per l'azione della coppia zinco-rame sul ioduro di amile bollente, si forma idruro d'amile, amilene e diamile, e un corpo cristallizzato analogo all'etilioduro di zinco.

La coppia zinco rame non attacca nemmeno alla temperatura di ebollizione il ioduro di metile; invece in presenza d'acqua e d'alcool dà idruro di metile puro.

Chemical News t. XXVII, p. 180.

H. Ljubavin — *Ricerche sulla valeritrina,* p. 370-371.

Si produce la valeritrina $C_{15}H_{27}Az$ scaldando a 150° un volume di valeral con 2 di soluzione alcoolica di ammoniaca; si purifica trasformandola in cloridrato scomponendo quest'ultimo con potassa, distillando la valeritrina col vapor d' acqua, sciogliendola nell'alcool e riprecipitandola con l'acido picrico.

La valeritrina è un liquido bollente a 250°-260°; quando è calda ha un odore simile a quello della conicina. È solubile nell' alcool l' etere e gli acidi diluiti, poco nell'acqua e negli alcali.

Il *picrato di valeritrina* cristallizza dall'alcool bollente in lunghi aghi gialli fusibili a 129-130°.

Il *cloroplatinato* forma cristalli d'un giallo arancio solubili nell'alcool e poco nell'acqua e nell'etere.

Il *cloromercurato* $C_{15}H_{27}Az.HCl+HgCl_2$ è in cristalli romboedrici fusibili a 86-88° solubili nell'alcool bollente debole.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI, p. 565.

P. Hakausson — *Sull'acido αcresildisolforoso e sopra alcuni dei suoi derivati,* p. 393-396.

Per l'azione dell'acido solforico fumante sull'acido cresilsolforoso, l'autore ottenne due acidi cresildisolforosi α e β. Questa memoria contiene la descrizione dei sali e dei derivati dell'acido α.

Si ottiene l'acido α scaldando a 150-160° l' acido cresilsolforoso, o qualcuna delle sue anidridi, con 2 ½ parti d'acido solforico fumante; dopo 3 o 4 ore si aggiunge acqua, e creta sino quasi a saturazione, si filtra si neutralizza con carbonato piombico, e si precipita il piombo con H_2S.

Il sale di potassio si prepara per l'aggiunta di carbonato potassico alla soluzione filtrata. Si ottengono per l'evaporazione i cristalli del sale potassico α, i sali dell'acido β e dell'acido cresilsolforoso restando nelle acque madri.

L'acido α libero è stato preparato per la decomposizione del sale di rame con acido solfidrico o del sale baritico con acido solforico. É una massa sciropposa incristallizzabile che attira rapidamente l' umidità atmosferica. É solubile in tutte le proporzioni nell'acqua, ed anche nell'alcool.

Il *sale potassico* $C_7H_6(SO_3)_2K_2+H_2O$ cristallizza in prismi solubili nell' acqua ed insolubili nell'alcool.

Il *sale sodico* cristallizza con sette molecole d'acqua; si scioglie nell' acqua e nell'alcool.

Il *sale ammonico* cristallizza con una molecola d'acqua.

Il *sale di bario* contiene probabilmente $2H_2O$, delle quali perde la mettà sull'acido solforico.

Il *sale di calcio* cristallizza con 3 ½ H_2O e perde una molecola H_2O sull' acido solforico.

Il *sale di magnesio* $C_7H_6(SO_3)_2Mg+8H_2O$ cristallizza in grandi prismi esagonali facilmente solubili nell'acqua e nell'alcool.

L'autore descrive inoltre i sali d'alluminio, di zinco di piombo di rame e d'argento

Cloruro αcresildisolforoso $C_7H_6(SO_2Cl)_2$. Si scalda leggermente un miscuglio del sale potassico anidro con PCl_5, si tratta il residuo con acqua, e si purifica il cloruro che resta indisciolto, sciogliendolo nell'etere e svaporando la soluzione eterea. Si ottiene

così in grandi prismi incolori fusibili a 51-52°, solubili nell' alcool assoluto e nell'etere, ma insolubili nell'acqua. Non è attaccato dall'acqua bollente, ma invece è scomposto dalla potassa concentrata.

Amide dell'acido αcresildisolforoso $C_7H_6(SO_2AzH_2)_2$. Si scioglie il cloruro nell'ammoniaca, si svapora e si tratta la massa vischiosa residua con volumi eguali d'alcool e d'etere; si separa per filtrazione, il cloruro ammonico, si svapora il liquido, ed il residuo si scioglie nell'acqua. Questa soluzione dà l'amide in prismi fusibili a 186°. Essa è molto solubile nell'alcool ed acqua bollente, ma poco nell'etere.

L' amide scaldata con cloruro di benzoile dà il composto $C_7H_6(SO_2AzH.C_7H_5O)_2$, che funziona da acido, e forma p. e., il sale potassico $C_7H_6(SO_2AzK.C_7H_5O)_2$.

Il *disolfidrato di tolilene* $C_7H_6(SH)_2$ si produce per l'azione dello zinco e dell'acido cloridrico sopra il cloruro dell'acido αcresildisolforoso. Si fonde a 36-37°; è solubile nell'etere nell'alcool e negli alcali.

Acido disolfobenzoico $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ (SO_3H)_2 \end{matrix} \right.$. Si produce per l'ossidazione dell'acido αcresildisolforoso, per mezzo del bicromato potassico ed acido solforico. Esso forma una massa sciroppose solubile nell'acqua.

Il *sale acido di potassio* $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ (SO_3)_2K_2 \end{matrix} \right. + H_2O$ cristallizza in prismi voluminosi

Il *sale neutro* $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CO_2K \\ (SO_3)_2K_2 \end{matrix} \right. + 2H_2O$, forma lunghi prismi che perdono l' acqua di cristallizzazione a 175-180.

L'autore ha descritto pure i seguenti sali:

Il *sale doppio di rame e potassio* $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} COO \\ (SO_3)_2K_2 \end{matrix} \right. \right]_2 Cu + 2H_2O$.

Il *sale baritico neutro* $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CO_2 \\ (SO_3)_2Ba \end{matrix} \right. \right]_2 Ba + 14H_2O$.

Il *sale baritico acido* $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ (SO_3)_2Ba \end{matrix} \right. + 2H_2O$.

Thèse pour le Doctorat

O. Hesse — *Studi sugli alcaloidi della corteccia di china*, p. 406-410.

Chinina. Esistono tre solfati di chinina: il *solfato neutro* $(C_{20}H_{24}Az_2O_2)_2SH_2O_4$ contiene 7 1/2H_2O; il *solfato acido* $C_{20}H_{24}Az_2O_2.2SH_2O_4$ contiene 7H_2O, secondo Gerhardt e 7 1/2H_2O secondo Kraut. L'autore crede che contenga 8H_2O. Il *solfato diacido* $C_{20}H_{24}Az_2O_2.2SH_2O_4$ contiene 7H_2O.

Mescolando una soluzione alcoolica calda di chinina, con acqua a 32° sino ad intorbidamento, si depongono prismi incolori che costituiscono un idrato di chinina $C_{20}H_{24}Az_2O_2 + 3H_2O$, che l'autore crede essere la γ chinidina di Kerner.

Conchinina. L'autore dà questo nome alla base detta da Pasteur *chinidina*, e consacra quest'ultimo alla chinidina α di Kerner, la quale forse è un miscuglio.

La conchinina è contenuta sopratutto nelle cortecce di *Cinch. Pitayensis, amygdalifolia, ovata*. Si estrae dalla chinoidina del commercio precipitandola allo stato di bitartrato, il quale contiene cinconidina, che si separa sciogliendola nell'acqua bollente e neutralizzando con ammoniaca: il tartrato neutro di cinconidina cristallizza pel raffreddamento, e il tartrato di chinidina resta in soluzione è può essere precipitato dal joduro potassico.

Cinconidina: Il cloridrato cristallizza in doppie piramidi monocline, ciò che lo distingue dai cloridrati degli altri alcaloidi; però se la concentrazione ha luogo a dolce calore, si ottengono cristalli asbestoidi contenenti 2H_2O.

L' autore ha riconosciuto che le cinconidine α e β di Kerner sono miscugli di cinconina e cinconidina.

Lo stesso si dica della *paltocina* della *cartagina* e della *pseudochinina*.

Cinconina. La sola cinconina della quale l'autore ammette l'esistenza è quella scoverta da Pelletier e Caventou.

Idrocinconina. Questa base è stata trovata da Caventou e Willm, e l'autore crede che essa sia un prodotto di reazione.

Aricina. L'autore non ha potuto isolare quest'alcaloide.

Paricina. Questa base è stata considerata come identica alla bebeerina. L'autore invece la ritiene diversa da essa.

Chinamina. Quest'alcaloide, descritto recentemente dall'autore, si estrae dal *Cinch. Succirubra.* Si sciolgono nell'acido solforico diluito le basi estratte da questa scorza, si neutralizza con l'ammoniaca, si precipitano la chinina e la cinconidina col sale di Seignette, si agita con etere il liquido filtrato addizzionato di ammoniaca e si fa svaporare la soluzione eterea lentamente, si depositano dapprima cristalli voluminosi di cinconina, poi aghi di chinina ed infine una massa oleosa che si separa tanto che è possibile. Si lavano i cristalli con alcool, si sciolgono nell' acido cloridrico e si precipita con cloruro di platino. Il liquido filtrato trattato con idrogeno solforato fornisce la chinamina per l'aggiunta di ammoniaca.

La chinamina è in cristalli anidri fusibili a 172°. La sua analisi ha condotto alla formola $C_{20}H_{26}Az_2O_2$.

Paytina. Questa base $C_{21}H_{24}Az_2O_2$ rassomiglia alla chinamina, ma ne differisce pel potere rotatorio.

Basi amorfe. Le cortecce di china contengono basi amorfe, le quali senbrano essere prodotti di modificazione delle basi cristallizzate, e si formano probabilmente nei trattamenti che queste ultime subiscono durante la loro estrazione.

Per maggiori dettagli rimandiamo al lavoro originale.

Annalen der Chemie nnd Pharmacie, t. CLXVI p. 217.

Bauer — *Modificazione della nutrizione dopo il salasso*, p. 411.

Dopo il salasso si constata nel sangue: diminuzione dei globuli rossi, aumento del siero, moltiplicazione dei globuli bianchi, aumento relativo della fibrina.

La quantità di urina, il suo peso specifico e l'urea subiscono un aumento che persiste parecchi giorni.

Inoltre l'esalazione dell'acido carbonico diminuisce, probabilmente a causa della diminuzione della combustione delle materie grasse.

Zeitschrift für Biologie t. VIII n. 4.

Manassein — *Studio chimico della febbre*, p. 411-412.

Il succo gastrico, negli animali febbricitanti, ha un potere digestivo piccolissimo che aumenta per l'aggiunta di un acido.

La quantità d'acqua del tessuto muscolare non cangia; il peso dell'estratto alcoolico, e sopratutto dell'acquoso, aumenta; il peso dell'azoto s'innalza appena a circa 0,30 0/0 del muscolo disseccato. Gli stessi risultati si ottengono con gli animali allo stato di inanizione.

L'acqua del fegato non varia; il peso dell'estratto alcoolico e sopratutto dello acquoso diminuisce; la quantità di glucogene diviene quasi nulla. Gli stessi risultati si ottengono con gli animali allo stato di inanizione.

Queste esperienze confermano l'idea della denutrizione cagionata dalla febbre.

Archiv für path. Anatomie nud Physiologie t. LV, 1873.

Trost — *Avvelenamento coll'idrogeno arsenicale*, p. 412.

Nella fabbrica di Stolberg si separa l'argento contenuto nei minerali di piombo, fondendo questi con dello zinco, e trattando poscia con acido cloridrico. Or siccome lo zinco contiene sempre dell'arsenico, si sviluppa idrogeno arsenicale, il quale produsse sopra nove operai colorazione gialla della pelle, dyspnès, turbamenti digestivi, delirio ed urine sanguinolenti. Tre di essi morirono e fu trovato arsenico nei loro visceri e liquidi organici. *Vierteljarschrift für Medicin*, aprile 1873.

Mayencon e Bergeret — *Ricerche dei metalli nell' organismo. Loro eliminazione*, p. 413.

Si tratta l'umore o il tessuto con l'acqua reggia, vi si introduce una coppia composta di un filo di ferro ed un filo di platino; dopo mezz'ora la si ritira dal liquido si lava, si secca all'aria, si mette in un'atmosfera di cloro e si strofina il filo di platino sopra una carta imbevuta di joduro potassico al centesimo, sulla quale si forma una stria rossa di joduro di mercurio, gialla di joduro di piombo, ecc. che si può sottomettere all'azione dei reattivi.

Con questo metodo gli autori si sono accorti che i sali di mercurio mettono parecchi giorni ad eliminarsi per le urine ed i succhi intestinali; i sali di piombo si eliminano attraverso il fegato; quelli di bismuto impregnano i tessuti e si eliminano lentamente, e che il cloruro d'oro non è assorbito.

Journal de l'Anatomie et de la Physiologie, aprile e giugno 1873.

Sonnenschein — *Riconoscimento delle macchie di sangue col tungstato di soda*, p. 413-414.

Il tungstato di soda fortemente acidificato con acido acetico o fosforico, precipita in soluzione diluita, le sostanze albuminoidi. Questi precipitati si sciolgono negli alcali specialmente a caldo. Se si tratta il sangue defibrinato con questo sale si forma un precipitato rosso bruno che diviene grumoso per l'ebollizione, tutta la materia colorante è precipitata.

Per riconoscere con questo mezzo le macchie di sangue, si trattano con acqua distillata e si precipita la soluzione filtrata con questo reattivo. Il precipitato, lavato e trattato con ammoniaca, prende un colorito rosso-verdastro. Se il liquido è stato acidulato con acido fosforico, il precipitato deve essere ben lavato prima del trattamento con ammoniaca per impedire la precipitazione del fosfotungstato ammonico.

Journal de Pharmacie et de Chimie, aprile 1873.

Van Bastelaer — *Ricerca tossicologica del fosforo in presenza delle materie grasse*, p. 414.

Si agita il liquido con etere, si svapora la soluzione eterea fuori il contatto del pulviscolo, e si aggiungono alcune gocce d'acqua per impedire l'azione dell'aria. Il globulo liquido che si ottiene, composto del fosforo e delle sostanze grasse, si agita con ammoniaca, poscia con acqua acidulata con acido solforico, e finalmente con acqua distillata. Questo pezzo fosforato gode di tutte le proprietà fisiche e chimiche del fosforo libero. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, maggio, 1873.

Wittich — *Sul fermento epatico*, p. 414.

L'autore ha provato, contro le esperienze di Tiegel, che il fermento epatico esiste nel fegato e non viene dal sangue. Dopo avere sbarazzato il fegato dal sangue facendovi passare attraverso per sei ore una corrente di acqua, l'ha trattato con alcool, disseccato, ridotto in polvere e mescolato con glicerina. Il liquido così ottenuto agisce sull'amido, trasformandone una gran quantità in glucoso.

Pflüger's Archiv 1873 n. 1.

Malfait *figlio*—*Sopra un mordente per rimpiazzare il tartaro nella tintura sopra lana dei colori che abbisognano dell'impiego di sali di stagno*, p. 418-419.

Si mescolano kilogr. 10 di allume disciolto in 10 litri d'acqua, con kilogr. 3,500 d'acido ossalico disciolto in 20 litri d'acqua, e vi si aggiungono 2 chilogrammi di acido acetico. Questo miscuglio presenta l'economia del 50 % in rapporto al tartaro.

L'autore descrive il processo di tintura alla cocciniglia e allo scotano con questo mordente. *Bulletin de la Société d'Encouragement*, agosto 1873.

C. Kraus — *Sul blu d'antimonio*, p. 419.

Questo bel blu si produce per l'azione del cianuro giallo sopra una soluzione di antimonio nell'acqua reggia; l'autore ha modificato questo processo, che non è niente pratico, e fa agire il cianuro giallo sopra una soluzione d'emetico addizzionata d'acido cloridrico.

Del resto l'antimonio non entra nella composizione di questo blu, il quale è un prodotto dell'azione dell'acido cloridrico sul cianuro giallo, e non è che una varietà del blu di Prussia. *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIX p. 28.

R. Boettger — *Inchiostro rosso resistente agli agenti chimici più energici*, p. 419-420.

Si tritura carminio con un poco di liscivia di silicato sodico e vi si aggiunge una soluzione dello stesso sale sino a consistenza d'inchiostro.

Questo inchiostro deve conservarsi con cura fuori il contatto dell'aria.

Chemisches Centralbtalt t. IV p. 480.

Sopra una nuova materia colorante dall'anilina, il bruno cannella, p. 420.

Il bruno cannella, preparato nella fabbrica Rod. Knosp di Stuttgard, dà sopra lana seta e cotone bei bruni. La tintura della seta e della lana si fa senza mordente.

Si ottiene per mezzo di uno dei prodotti che si formano nella fabbricazione della fucsina. È un sale acido di crisotoluidina $C_{21}H_{21}Az_3$, base che deriva dalla toluidina per eliminazione d'idrogeno:

$$3C_7H_9Az - 3H_2 = C_{21}H_{21}Az_3.$$

La base solida è insolubile nell'acqua, e si separa sotto forma di un precipitato giallo chiaro per l'aggiunta d'un alcali alle soluzioni dei suoi sali; è solubile nell'alcool. *Polytechnisches Centralblatt*, t. XXVII p. 535.

Meister Lucius e Brüning — *Preparazione dell' alizarina artificiale*, p. 420-421.

Si ossida l'antracene con un miscuglio d'acido nitrico e bicromato potassico, si trasforma l'antrachinone prodottosi in nitroantrachinone per l'ebollizione con acido nitrico, si scalda questo derivato nitrato con un alcali e si precipita l'alizarina con un acido.

Secondo gli autori questo prodotto contiene della purpurina, ciò che lo rende superiore alle altre alizarine artificiali. *Reimann's Faerberzeitung*, 1873 n. 20

C. von Weise — *Sulla fabbricazione del bianco di piombo e sopra i prodotti accidentali che possono formarsi nel metodo tedesco*, p. 421-422.

Il processo tedesco per la fabbricazione del bianco di piombo è una modificazione del processo olandese: si sottomettono, in camere apposite, le lamine di piombo all'azione simultanea dell'aria, dei vapori d'acqua e d'acido acetico, e dell'acido carbonico. Il prodotto ottenuto è più costante di quello che si ha dal processo olandese, ma l'operazione presenta certe difficoltà che esiggono una grande pratica, e possono formarsi prodotti che alterano la bianchezza e le altre proprietà della cerussa.

La migliore cerussa ha la composizione $2CO_2.PbO + PbO.H_2O$; ed in generale è tanto migliore quanto più contiene idrato di piombo, in certi limiti. L'acido carbonico, quando eccede, dà una struttura cristallina al prodotto.

Un'altra causa può alterare la bianchezza della cerussa, ed è la formazione d'ossido di piombo anidro che è giallo o rosso: esso si produce quando l'acqua e l'acido acetico sono in difetto. *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCVIII p. 434.

Graeger — *Sull'estrazione dell'argento dai bagni di cianuro d'argento*, p. 423-424.

L'autore ha constatato che il glucoso riduce allo stato metallico i bagni di cianuro d'argento non contenenti cianuro alcalino libero. Il bagno d'argento, dopo chiarificazione, è messo in una caldaia di ghisa, ed addizionato di solfato ferroso per trasformare il cianuro alcalino in ferrocianuro; si porta all'ebollizione, si aggiunge potassa, poi glucoso sino a che il liquido prende un colorito giallo; poscia si lascia raffreddare, si lava, si secca il deposito metallico, e si calcina.

Trattando per ultimo con acido nitrico, si discioglie tutto l'argento con piccole quantità di ossido ferrico. *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIX p. 200.

Utilizzazione dei residui di manganese nella vetreria, p. 424.

S'introduce la liscivia acida, proveniente dalla preparazione del cloro, in nn recipiente di legno, vi si introduce carbonato di calce tritato; quando l' effervescenza è terminata si decanta il liquido chiaro esente di ferro, si impasta con calce spenta in maniera da fare una pappa densa, la quale imbrunisce rapidamente alla superficie. Infine si dissecca, si calcina all'aria sino a che il colorito bruno si sia completamente sviluppato, e si lava il residuo con l'acqua per levare il cloruro di calcio.

L'ossido di manganese che così si ottiene può rimpiazzare benissimo il perossido.

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCVIII p. 396.

Hanisch — *Sull' argentatura delle forme di gelatina per la galvanoplastica*, p. 424 425.

Le foglie di gelatina destinate ad essere metalizzate, si collocano sopra un vetro con vernice copale, si rendono poi meno sensibili all' azione dell' acqua immergendole per un' ora in una soluzione di tannino, e si mettono poscia nel bagno d' argento. Dopo ciò si colloca sulla prova, situata orizontalmente nel bagno ed esposta al sole, un filo di rame curvato ad angolo retto, con che l' argento andrà a depositarsi in piccoli fiocchi sul rame, e in istrato sottile d'un brillante metallito sull'immagine. Si toglie infine la forma dal bagno orizontalmenle, si espone al sole dove la si lascia seccare, si lava per levare l'argento pelverulento restando aderente uno strato brillante di questo metallo.

Questo strato essendo molto conduttore, si ottengono bellissime prove con la più debole corrente. *Dingler's polytechnisches Journal.*

R. Jacobsen — *Sulla stagnatura dei tessuti*, p. 425.

Si tritura polvere di zinco con una soluzione di albumina, e con un pennello si porta questa pappa sui tessuti.

Dopo disseccamento si fissa questo strato al vapore, e si introduce la stoffa in un bagno di cloruro di stagno. Lo stagno si precipita sullo zinco allo stato di grande divisione, formando uno strato omogeneo e brillante.

Le stoffe così preparate possono, in alcuni casi, rimpiazzare le foglie di stagno.

Deutsche Industriezeitung, 1873, p. 209.

E. Bichat — *Sul potere rotatorio degli iposolfati*, p. 436-439.

Pape ha trovato il potere rotatorio nei cristalli d' iposolfati di potassa, piombo, stronziana e calce; Senarmont invece non vi ha trovato potere rotatorio. Inoltre Pape considera questi quattro iposolfati come appartenenti al sistema esagonale regolare, mentre che secondo Rammelsberg e Gmelin quello di potassa non lo è. Finalmente secondo Pape nessuno di questi sali è emiedrico, cosa la quale è in contradizione con la teoria generale: che deve esistere una relazione intima tra l'emeidria ed il potere rotatorio.

L'autore ha trovato che: conformemente alle idee di Pape, i cristalli d' iposolfati di potassio, piombo, stronzio e calcio godono del potere rotatorio, e che il primo di questi sali appartiene al sistema esagonale regolare; e che, contrariamente ai risultati di Pape, i cristalli d' iposolfato di potassio e di piombo, sono emiedrici e il senso dell'emiedria è intimamente legato al senso del potere rotatorio.

L. Carius — *Sull'assorbimento dell'ozono dall'acqua*, p. 440-441.

L'autore, in una comunicazione precedente, avea fatto conoscere i risultati delle sue esperienze; avendo però Rammelsberg negata la solubilità dell'ozono nell'acqua, l' autore descrive ora l' apparecchio del quale si è servito per fare le sue misure e dà i risultati di alcune delle sue esperienze:

OZONO CONTENUTO IN 100 CC. D'OSSIGENO OZONIZZATO	OZONO ASSORBITO DA 100 CC. D'ACQUA (INDIPEND. DELL' OSSIGENO ORDINARIO)	A
cc. 2,282	cc. 1,347 (a 0° e 760 mm.)	1-2°,5 e m. 0,7398 di pressione.
1,472	0,910 »	1-2°,5 » 0,7400
1,494	0,748 »	1-2°,5 » 0,7395
1,694	0,611 »	16°,5 » 0,7358

Il coefficiente di solubilità dell'ozono, dalla seconda esperienza, risulta $x=0,635$.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI p. 806.

F. H. Williams — *Azione dell'idrogeno nascente sul carbone*, p. 441.

Il gas proveniente dall' azione dell'acido cloridrico sulla ghisa è stato diretto in un tubo raffreddato e poscia nel bromo.

I prodotti liquefatti cominciano a bollire a 9°,5, ma il termometro si eleva sino a 155°.

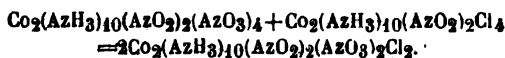
I prodotti bromurati bollono tra 120 e 179°.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI p. 834.

W. Gibbs — *Ricerche sulle combinazioni esatomiche del cobalto*, p. 441-443.

L' autore ha riconosciuto che il cloruro flavocobaltico $Co_2(AzH_3)_{10}(AzO_2)_4Cl_2+4H_2O$, contiene quattro atomi d' idrogeno meno, e che la sua formola deve scriversi: $Co_2(AzH_3)_{10}(AzO_2)_2(AzO_3)_2Cl_2$.

Esso è intermediario tra il cloruro ed il nitrato xantocobaltico e si forma, oltre gli altri metodi, mescolando nitrato e cloruro xantocobaltico:

$$Co_2(AzH_3)_{10}(AzO_2)_2(AzO_3)_4+Co_2(AzH_3)_{10}(AzO_2)_2Cl_4$$
$$=2Co_2(AzH_3)_{10}(AzO_2)_2(AzO_3)_2Cl_2.$$

L'autore ha ottenuto una nuova serie di combinazioni esatomiche del cobalto, per l' azione simultanea dei nitrati alcalini e dell' ammoniaca sui sali di cobalto e specialmente sul solfato; in questo modo si ottiene una base della quale l' autore ha studiato il solfato $Co_2(AzH_3)_8(AzO_2)_4SO_4$, il cloruro, il bromuro, il nitrato, il cromato il dicromato, il cloroplatinato, il cloroaurato ed un perioduro.

Per la descrizione di queste combinazioni e per gli altri fatti dall' autore osservati, rimandiamo alla memoria originale.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI p. 890.

R. Warington — *Sulla decomposizione del fosfato tricalcico con l' acqua*, p. 444-445.

Il fosfato tricalcico, ottenuto per doppia decomposizione, ancora umido fu fatto bollire con l'acqua per due ore. L'acqua è divenuta acida ed il residuo avea per formola: $3(Ca_3P_2O_8)CaH_2O_2$, che rappresenta l' epatite in cui il fluoruro o cloruro di calcio è sostituito dall'idrato. *Journal of the chemical Society*, (2) t. XI p. 983.

L. A. Buchner — *Solubilità dell'anidride arseniosa nell'acqua*, p. 445.

Secondo l'autore, 1 p. d'acido arsenioso cristallizzato si scioglie, dopo una digestione di 24 ore, in 355 p. d'acqua a 15°, e l'acido amorfo in 108.

Se però l'acido cristallizzato è stato disciolto all'ebollizione, la soluzione, dopo 24 ore, contiene per 1 p. d'acido 46 d'acqua, e per l'acido amorfo si ha invece 30 parti d'acqua. *Neues Repertorium für Pharmacie*, t. XXII p. 265.

S. H. Horsford — *Riduzione dell'acido carbonico e dell' ossido di carbonio col fosfato di ferro*, p. 445.

Se si introducono in un tubo, in presenza di un poco d'acqua, gas carbonico e un miscuglio di fosfato di soda e solfato ferroso, l'acido carbonico si trasforma poco a poco in ossido di catbonio. *Wiener Anzeiger*, 1873, p. 91.

C. Méhu — *Tartrati e citrati di ferro e loro combinazioni ammoniacali*, p. 453-454.

Tartrato ferroso $C_4H_4O_6Fe$.—Si prepara facendo bollire il ferro puro in eccesso con una soluzione d'acido tartrico: si deposita sotto forma di una polvere bianca, cristallina, poco alterabile all'aria. Gli acidi minerali lo disciolgono facilmente, e la sua soluzione cloridrica è destrogira.

Tartrato ferrico ammoniacale $(C_4H_4O_5)_2Fe_2O_3,2AzH_3+2H_2O$. — Si scioglie il tartrato ferroso nell'ammoniaca, si lascia ossidare il liquido all'aria e si fa svaporare; si ottengono così delle pagliette verdi solubilissime nell'acqua ed insolubili nell'alcool.

Disseccate sopra acido solforico contengono $5H_2O$ e a 100° $2H_2O$.

Citrato ferroso $C_6H_5O_7.HFe+H_2O$. Si ottiene come il tartrato ferroso.

Si scioglie nell'ammoniaca e la soluzione dapprima verde nerastra e poi gialla, lascia depositare pagliette di citrato ammoniacale $(C_6H_5O_7)_2(Fe_2),2AzH_3+3H_2O$, solubilissime nell'acqua, ed insolubili nell'alcool assoluto.

Journal de Pharmacie et de Chimie, (4) t. XVIII p. 85.

Th. Berg — *Sul lichen d'Islanda, la lichenina e la sostanza che diviene azzurra col jodio*, p. 455-456.

La conserva ottenuta per l'ebollizione del lichen con l'acqua, contiene circa 2 grammi di lichenina per 10 di lichen, e 1 grammo a 1,15 di una sostanza difficile a isolare dalla lichenina e che diviene azzurra col jodio. L'autore per isolarla aggiunge, alla soluzione acquosa concentrata e calda, il suo volume di alcool a 85, il quale separa questa sostanza in fiocchi; si purifica ridisciogliendola parecchie volte nell'acqua e riprecipitandola con alcool. É un prodotto leggiero, friabile, che si colora in azzurro con jodio.

La lichenina, separata da questa sostanza, non contiene che 0,35 a 0,52 0/0 di ceneri; è insolubile nell'alcool e nell'etere, ma solubile nell'acqua calda. La sua soluzione è inattiva sulla luce polarizzata. La diastasi, la saliva ed il succo pancreatico non trasformano in glucoso nè la lichenina nè l'altra sostanza; gli acidi solforico e cloridrico operano questa trasformazione.

Journal de Pharmacie et de Chimie, (4) t. XVIII, p. 154.

O. Mueller — *Sull'acido formobenzoilico o fenilglicolico*, p. 462-463.

Nella preparazione dell'acido formobenzoilico o fenilglicolico col metodo del suo scopritore (Winkler) cioè per l'evaporazione di un miscuglio d'acido cianidrico, essenza di mandorle amare ed acido cloridrico, si ottiene poco di quest'acido; l'autore ha modificato questo processo di preparazione, trattando dapprima il solfato di benzoilsodio col cianuro potassico per ottenere il cianuro $C_6H_5COH_2CAz$ e scomponendo poi questo composto con acqua ed acido cloridrico.

Si agita l'essenza di mandorle amare con bisolfito sodico, si scalda in un apparecchio a riflusso, la combinazione che si ottiene, con cianuro potassico in presenza di alcool, si tratta il residuo dello svaporamento della soluzione alcoolica con acido cloridrico diluito, si svapora, si riprende il residuo con acqua si neutralizza con carbonato baritico e si porta a secco.

Si lava con un miscuglio di 1 p. di alcool e 3 p. di etere il sale baritico, vi si mette un poco di acqua, si scompone con acido solforico e si agita con etere. Infine si svapora l'etere, si cristallizza il residuo dall'acqua e si scolora con nero animale.

Si ottiene così l'acido fenilglicolico descritto dagli altri autori, ed il cui punto di fusione è situato a 115°. *Archiv für Pharmacie* (3) t. II, p. 385.

H. Weppen — *Sopra i sali dell'acido gervico*, p. 469-470.

L'autore ha studiato i sali di potassio, sodio, calcio, bario, stronzio, argento e

mercurio dell'acido gervico; la loro formola generale è $C_{14}H_6O_{12}R'_4$; esso fa sali neutri e sali acidi.

Pelletier e Caventou hanno considerato quest'acido come acido gallico; l'autore fa osservare che differisce da quest' ultimo perchè non è monobasico ma tetrabasico, perchè contiene due atomi d'idrogeno in meno e due atomi di ossigeno in più della doppia formola dell'acido gallico, e per il modo diverso di comportarsi coi cloruro ferrico. *Archiv für Pharmacie* (3) t. II, p. 193.

Gruppe — *Sulla ditaina, nuovo succedaneo della chinina*, p. 470.

All'esposizione di Vienna si trovava una pianta della famiglia delle apocinee (*Echisers scolaria)* originaria delle isole Filippine. Dalla sua scorza, detta dagli indigeni *dita*, l'autore ha estratto una sostanza amara, incristallizzabile, igroscopica, la *ditaina*; essa è così efficace come la chinina, senza presentarne gli inconvenienti.

Il metodo di estrazione è lo stesso di quello della chinina.

Journal de Pharmacie et de Chimie (4) t. XVIII, p. 225.

H. Hlasiwetz e J. Habermann — *Ricerche nelle sostanze proteiche*, p. 470-471.

Gli autori descrivono il processo seguito per scomporre le sostanze proteiche con l'acido cloridrico e il cloruro stannoso, e per isolare i prodotti formati, di cui è stata parola.

Essi arrivano alle seguenti conclusioni:

La caseina dà esclusivamente acido glutamico acido aspartico, leucina, tirosina, ed ammoniaca; non dà idrati di carbonio, i quali perciò non etrano nella sua costituzione.

È probabilissimo che l'ammoniaca risulti da principi contenuti nella caseina, come l'asparagina e la glutamina, producendosi nello stesso tempo gti acidi aspartico e glutamico.

L'acido glutamico non caratterizza esclusivamente le sostanze proteiche vegetali, come potrebbero far credere le esperienze di Kreussler; ed infine è probabile che la differenza che si osserva tra le diverse materie proteiche, dipenda dalla proporzione dei derivati sopra accennati in esse contenuti. *Wiener Anzeiger* 1873, p. 92.

C. F. Schulze — *Sui principii del cubèbe*, p. 471.

L'autore ha studiato l'acido cubebico descritto nel 1864 da Bernatzick. Non è sublimabile, si fonde a 45°, decomponendosi a temperatura più elevata. L'acido solforico concentrato lo colora in rosso chermisi e questa colorazione sparisce per l'aggiunta di acqua. La soluzione solforica addizionata di acido nitrico, diventa bruna ed ha luogo uno svolgimento gassoso. La sua formola è $C_{28}H_{15}O_7.OH(C=12, O=16)$.

Il residuo della preparazione di quest' acido fornisce la cubebina studiata da Capitaine e Soubeiran. *Archiv für Pharmacie* (3) t. II p. 388.

Siegen — *Azione fisiologica del cobalto*. p. 472.

Le combinazioni di cobalto sono velenose: gr.0,01 di nitrato o cloruro, uccide una rana in 30 minuti, e gr.0,03 un coniglio in 3 ore. Sembra che essi agiscano sui muscoli del cuore. *Neues Repertorium für Pharmacie*, t. XXII p. 307.

Korowin — *Del succo pancreatico e della saliva dei neonati*, p. 472-473.

Il succo pancreatico dei fanciulli comincia a possedere un' azione saccarificante sull'amido, dopo il secondo mese di vita, e ad un anno è uguale a quella di un adulto.

La saliva trasforma l'amido in zucchero sin dai primi giorni della nascita, e questa proprietà attinge il massimo dopo il primo anno.

Centralblatt, 1873 n. 17 e 20.

G. Pouchet — *Sulla colorazione azzurra dei crostacei*, p. 473.

La colorazione azzurra è dovuta a piccoli cristalli rombici della misura media di mm.0,006 sopra mm.0,008. Sono facilmedte alterabili e non si conservano col loro colore che in una soluzione di glucoso.

Questo è un nuovo esempio di elementi dell'organismo, aventi una figura geometrica definita. *Journal de l'Anatomie e de la Physiologie*, maggio 1873.

Pawlinoff — *Origine dell'acido urico*, p. 473.

Contrariamente all'opinione di Zalesky, Meissner, Chrzonszcewsky, Testi, ecc. l'autore conchiude con Gréhant, che l'acido urico è semplicemente espulso pei reni. *Centralblatt*, 1873, n. 16.

A. Testi — *Della reazione neutra dell'urina*, p. 473-474.

L'acidità normale dell'urina è dovuta al fosfato acido di sodio; nel sangue il fosfato di sodio è allo stato bi- o tribasico e nei reni si trasforma in sale monobasico.

Questa trasformazione è dovuta, secondo l'autore all'acido urico che si forma nei reni per ossidazione della xantina, sotto l'influenza dell' ossigeno del sangue; ecco perchè nelle commozioni cerebrali, durante le quali va meno sangue ai reni, l'urina diviene neutra : in questo caso formandosi meno acido urico il fosfato basico del sangue passa allo stato neutro dell'urina. *Rivista clinica*, dicembre 1872.

Sulla tempera dell'acciajo per utensili, p. 474.

Questo processo serve a rendere le sue qualità all' acciaio alterato o bruciato. Si introduce l'acciajo, portato al rosso ciliegia, prima in un miscuglio di 12 p. d'acido tartrico, 60 d'olio di pesce, 4 di polvere di carbone, 16 di nero d'ossa, 20 di sego, 20 di cianuro giallo e 6 di corno di cervo bruciato, e poscia nell'acqua fredda.

Chemisches Centralblatt t. IV, p. 368.

Aumento delle proprietà agglutinanti della gomma arabica, p. 476.

La soluzione concentrata di gomma arabica non fa aderire alcune sostanze tra loro, come la carta non collata, carta e cartone, legno e legno, legno e metalli, ecc.

Quest'inconveniente sparisce aggiungendo 2 grammi di solfato d'alluminio, disciolto in 20 d'acqua, a 250 grammi di soluzione di gomma (2 p. di gomma e 5 p. di acqua). L'allume non si comporta nello stesso modo.

Pharmaceutische Centralhalle, t. XIV, p. 205.

M. Fileti.

Archives des sciences physiques et naturelles

t. XLVIII da settembre a dicembre 1873

H. Sainte-Claire Deville — *Lega di platino ed iridio*, p. 45-46.

L'autore, insieme con Debray, propone di sostituire al metro tipo degli *Archives* di Francia, che è composto di platino impuro, o di un'amalgama di platino, di rodio, d' iridio, di rutenio, di palladio ecc., un metro composto di un'amalgama di 90 0/0 di platino e 10 0/0 di iridio.

L'inalterabilità di questa lega è tutto ciò che poteva desiderarsi: anche lasciata esposta per molto tempo ad una temperatura altissima, non presenta difficoltà ad esser ridotta in fili ed il suo coefficiente di dilatazione é lo stesso di quello del metro degli Archives di Francia.

E. Kopp — *La bresilina*, p. 46-50.

Nella fabbricazione degli estratti liquidi concentrati del legno di Brasile, si deposita durante il raffreddamento, specialmente operando in vasi aperti in contatto dell' aria, una crosta resinosa, semi cristallina, di color rosso bruno carico. Una tale materia, a causa della poca solubilità nell'acqua, non aveva rivevuto una grande applicazione nelle arti industriali, serve però vantagiosamente alla fabbricazione di alcu-

ni prodotti chimici, sopratutto della bresilina pura, della resorcina e dell'acido stifnico (trinitroresorcina).

Per avere la bresilina bisogna lavare prima di tutto le croste resinose con acqua leggermente acidulata con HCl, e poi sciogllerle a saturazione nell' acqua bollente; allora la soluzione filtrata lascia depositare una quantità considerevole di bresilina, in begli aghi giallo-aranci.

Questi sciolti di nuovo in acqua bollente, leggermente solforata, per evitare l'ossidazione, di essi danno una bella cristallizzazione di bresilina pura in aghi quasi intieramente incolori.

Le soluzioni acquose o alcoliche di bresilina sono quasi incolore, ma prendono un colorito rosso arancio al contatto dell' aria o per aggiunta di un acido; in quest'ultimo caso si produce una efflorescenza rosso-cinabro molto bella.

La più piccola traccia d'alcali colora la bresilina in chermisi intenso.

La composizione della bresilina pura e secca può essere rappresentata dalla formola $C_{22}H_{18}O_7$.

Essa presenta una gran relazione con l' ematossilina $C_{16}H_{14}O_6$ come si vede dall' equazione:

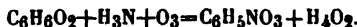
$$C_{22}H_{18}O_7+H_2O=C_{16}H_{14}O_6+C_6H_6O_2.$$

infatti distillando a secco la bresilina, si ottiene la resorcina.

Se si tratta la resorcina con 20 o 30 volte il suo peso d' acido solforico, essa subisce varii mutamenti di colore, e passa gradatamente al giallo-arancio, verde sporco, verde-blu e in ultimo in un blu puro magnifico.

La resorcina per il trattamento con l'acido solforico concentrato genera facilmente dei solfacidi, uno o più atomi d'H potendo essere rimpiazzati da SO_3H.

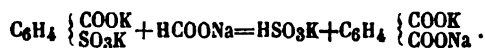
Una soluzione di resorcina nell'ammoniaca liquida, abbandonata al contatto dell'aria, dà origine ad una materia colorante blu tendente al rosso e che ha molta analogia coi colori dei licheni. La reazione potrebbe essere la seguente:

$$C_6H_6O_2+H_3N+O_3=C_6H_5NO_3+H_4O_2.$$

Le croste brute dell'estratto di legno del Brasile, danno anche origine facilmente ed in quantità anco grande, alla trinitroresorcina $C_6H_5(No_2)_3O_2$ chiamata anche acido stifnico o ossipicrico.

Per ciò non bisogna far altro che trattare le croste con 6 o 8 volte il loro peso di acido nitrico ordinario; la reazione che avviene è energica. Uno dei prodotti di riduzione della trinitroresorcina, per l'azione dello zinco o dello stagno, è una materia colorante blu molto instabile.

V. Meyer — *Sopra l'azione del formiato di soda sull'acido solfobenzoico e l'acido benzoico*, p. 51-53.

L'autore dimostrò qualche anno addietro che fondendo insieme del solfobenzoato di potassa e del formiato di soda, si ottiene una mescolanza di solfato e d'isoftalato di potassa e di soda per l'equazione:

$$C_6H_4\begin{cases}COOK\\SO_3K\end{cases}+HCOONa=HSO_3K+C_6H_4\begin{cases}COOK\\COONa\end{cases}.$$

dal che aveva dedotto che l' acido solfobenzoico e tutta la serie dell'acido ossibenzoico appartenessero alla stessa serie dell'acido isoftalico.

Richter combattè questa conclusione, perchè osservò che fondendo insieme del

benzoato di potassa e formiato di soda, si ottiene un miscuglio di isoftalato e di tereftalato, e si sviluppa dell'idrogeno:

$$C_6H_5COOK + HCOONa = H_2 + C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} COOK \\ COONa \end{matrix} \right. .$$

Richter crede che l' acido isoftalico non derivi dalla sostituzione del gruppo COONa al gruppo SO_3K, ma dalla ricostituzione dell' acido benzoico; è esatto infatti che Meyer otteneva sempre delle piccole quantità d'acido benzoico insieme all' acido isoftalico.

Ora Meyer avendo ripreso queste esperienze dimostra che le osservazioni di Richter non sono esatte. Egli per prima cosa provò che fondendo insieme solfobenzoato di potassa e formiato di soda non si forma acido tereftalico, ciò che sarebbe dovuto avverarsi se fossero state esatte le esperienze di Richter. Trascriveremo testualmente l' esperienza più importante di Meyer: si scaldano in un medesimo bagno di piombo due capsule di porcellana di 200 cc. di capacità, contenenti, l' una 10 gr. di mescolanza di Richter, di benzoato di potassa e di formiato di soda, l'altra 10 gr. del miscuglio di solfobenzoato di potassa e di formiato di soda: queste capsule erano tenute alla stessa altezza nel piombo fuso ed erano, durante l' operazione rimescolate egualmente; ora finita l'operazione, l' autore non osservò nè sviluppo d'idrogeno nè formazione di acido isoftalico o del suo isomero.

Quindi perchè l' acido benzoico si trasformi in acido bicarbonico vi è bisogno di una temperatura più elevata che per la trasformazione dell'acido solfobenzoico, per cui l'acido isoftalico, ottenuto da Meyer, non proveniva dall' acido benzoico per rigenerazione, come credeva Richter, ma direttamente dall'acido solfobenzoico.

Simler — *Conservazione del sodio*, p. 53-54.

L'autore dà un processo che consiste nel fondere il sodio od il potassio in un piccolo apparecchio di vetro, sotto uno strato d'olio di nafta, che poi vien chiuso alla lampada dopo averne cacciata tutta l'aria per l'ebollizione.

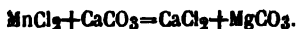
Hurter — *Sulla preparazione del cloro*, p. 54.

Hurter parla del processo suo e di Deacon per la fabbricazione del cloro, che consiste nell'ossidazione dell'acido cloridrico ad una temperatura di 360°, con l'ossigeno dell'aria e con l'ajuto dei sali di rame, per cui il cloro è messo in libertà.

Kopp — *Sullo stesso argomento*, p. 54.

Il Prof. Kopp considera la fabbricazione del cloro dal punto di vista economico e tecnico, confronta i due migliori metodi o sia quelli di Deacon e Weldon, trascurando quello col manganese il quale viene economicamente, messo da parte.

Il processo Weldon è antico ma fu da questi modificato e perfezionato; la reazione fondamentale che avviene quasi a 200° è la seguente:

$$MnCl_2 + CaCO_3 = CaCl_2 + MgCO_3.$$

$MnCO_3$ riscaldato in presenza dell'aria si trasforma Mn_2O_3, che riscaldato di nuovo con dell'acido cloridrico dà del cloro.

Weldon invece di impiegare $CaCO_3$ si serve di un eccesso di $Ca(OH)_2$; e si ha:

$$MnCl_2 + 2Ca(OH)_2 = CaCl_2 + \left. \begin{matrix} MnO \\ CaO \end{matrix} \right\} + 2H_2O.$$

MnO.CaO esposto all'aria si ossida e diventa + $CaO.MnO_2$ che serve di nuovo a decomporre dell' acido cloridrico. Ietzler ossida più rapidamente servendosi dell' aria calda invece di lasciare semplicemente esposto all'aria il precipitato.

Kopp fa osservare che un inconveniente del processo Weldon consiste nella per-

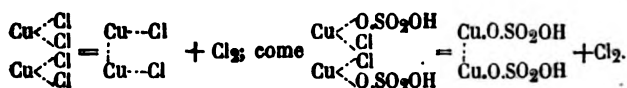
dita di HCl necessaria per neutralizzare CaO; mentre nel processo Deacon l' industriale, per servirsi dell' HCl proveniente dai forni a solfato, deve fabbricare del cloruro di calce.

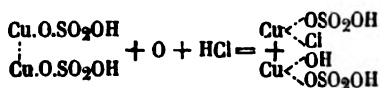
Il principio del processo Deacon di servirsi dei sali di rame come via per l'ossidazione, non ha trovato grande applicazione nell' industria, perchè il cloruro di rame che si impiega è molto volatile: e poi vi è anche un' altra difficoltà o sia di avere la miscela d' aria e di vapori d'acido, e di disseccare in seguito il gas ottenuto.

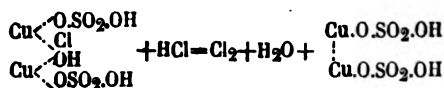
Hurter raccomanda sempre questo processo, perchè le spese non sono molte trovandosi sempre da vendere il cloruro di calce, e che in quanto al disseccamento del gas si toglie la maggior parte dell' acqua, condensandolo per raffreddamento.

Wislicenus — *Sullo stesso argomento*, p. 56.

Wislicenus sviluppa la teoria del processo Deacon. Erlenmeyer spiega il fatto che il solfato di rame a 200° contenga ancora una molecola d' acqua che gli dà la formola: $Cu\left\{\begin{matrix}OH\\O.SO_2OH\end{matrix}\right.$ da dove, per l'azione dell'HCl, si ha $Cu\left\{\begin{matrix}Cl\\O.SO_2OH\end{matrix}\right.$: corpo che si decomporrebbe come il cloruro di rame:

$$\begin{matrix}Cu<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\\Cu<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\end{matrix}=\begin{matrix}Cu-Cl\\ \vdots\\Cu-Cl\end{matrix}+Cl_2;\text{ come }\begin{matrix}Cu<\begin{matrix}O.SO_2OH\\Cl\end{matrix}\\Cu<\begin{matrix}Cl\\O.SO_2OH\end{matrix}\end{matrix}=\begin{matrix}Cu.O.SO_2OH\\ \vdots\\Cu.O.SO_2OH\end{matrix}+Cl_2.$$

La combinazione $\left.\begin{matrix}Cu_2\\H_2\end{matrix}\right\}2SO_4$ certamente instabile in presenza d'ossigeno e d'acido cloridrico diventa:

$$\begin{matrix}Cu.O.SO_2OH\\ \vdots\\Cu.O.SO_2OH\end{matrix}+O+HCl=\begin{matrix}Cu<\begin{matrix}OSO_2OH\\Cl\end{matrix}\\+\\Cu<\begin{matrix}OH\\OSO_2OH\end{matrix}\end{matrix}$$

poi in presenza d'una nuova quantità d'acido cloridrico:

$$\begin{matrix}Cu<\begin{matrix}O.SO_2.OH\\Cl\end{matrix}\\Cu<\begin{matrix}OH\\OSO_2.OH\end{matrix}\end{matrix}+HCl=Cl_2+H_2O+\begin{matrix}Cu.O.SO_2.OH\\ \vdots\\Cu.O.SO_2.OH\end{matrix}$$

Bisogna però osservare che esperienze fatte a 200°, non danno che un piccolo assorbimento d'acido cloridrico e poco sviluppo di cloro, per cui la piccola quantità d' acido che entra in combinazione a 200°, non prova la non esistenza del corpo $Cu\left\{\begin{matrix}Cl\\O.SO_2.OH\end{matrix}\right.$.

E. Kopp — *Sopra i colori d'anilina all'Esposizione di Vienna*, p. 105-119.

L' esposizione universale di Vienna permise di costatare i progressi fatti nella preparazione dei colori d' anilina, tanto per la bontà delle tinte quanto per l' economia ed i pericoli della preparazione. Infatti nel 1867, fatta eccezione di un solo (il violetto nuovo di Poirrier e Lauth), i colori d'anilina commerciali, o sia il rosso violetto, blu, verde, giallo, arancio, bruno, marrone, avevano tutti per punto di partenza la fucsina. La quale, costituita da un sale di rosanilina, si ottiene per l' azione di un veleno violento, l' acido arsenico, sopra l'anilina commerciale, ossia sopra un miscuglio in proporzioni convenienti d' anilina pura e di toluidina secondo la equazione:

$$C_6H_7N+2C_7H_9N+3AsH_3O_4=C_{20}H_{19}N_3+3AsH_3O_3+3H_2O.$$

La quantità d' acido arsenico che si impiega per la fabbricazione della fucsina è tanto grande che nella sola Germania si calcolava ad 1500000 kil. per anno.

La fucsina diveniva alla sua volta il punto di partenza e la materia prima per la

preparazione del violetto, blu e verde d'anilina, cosa che si avverava introducendo nella molecola della rosanilina, al posto di 1, 2, 3 atomi d'idrogeno, un numero eguale di radicali alcoolici o aromatici. I primi derivati ottenuti furono quelli del fenile; il violetto e blu di Girard e Delaire.

La rosanilina riscaldata con l'anilina sviluppa ammoniaca mentre che rossa pura passa successivamente al rosso violaceo, al violetto, al violetto bluastro ed infine al blu puro.

Tali materie coloranti, specialmente quella blu, erano insolubili nell'acqua, però si era arrivati a rendervele solubili, trattandole con acido solforico concentrato, secondo il metodo di Nicholson, per convertirle in solfoacidi; però una tale applicazione non si può fare che per il blu, perchè l'operazione è più difficile per i violetti che vengono alterati. Come si aumenta il numero degli equivalenti d'acido solforico combinato al blu aumenta la sua solubilità nell'acqua, come anche la sua alterabilità all'aria ed alla luce.

Si conoscono oggi le seguenti combinazioni:

1°. $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3SO_3$: acido monosolfo trifenilrosanilinico: è insolubile nella acqua pura e nell'acqua acidulata: i suoi sali alcalini sono poco solubili nell'acqua fredda, molto nella calda. Il sale di sodio costituisce il blu di Nicholson.

2°. $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3.2SO_3$: acido bisolfotrifenilrosanilinico; è abbastanza solubile nell'acqua pura, pochissimo nell'acidulata. I suoi sali sono molto solubili nell'acqua fredda. Il sale di sodio costituisce il blu d'anilina solubile ordinario.

3°. $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3.3SO_3$: acido trisolfotrifenilrosanilinico: molto solubile anche nell'acqua acidulata, precipitabile per l'aggiunta di sal marino: sali alcalini molto solubili nell'acqua.

4°. $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3\ 4SO_3$: acido tetrasolfotrifenilrosanilinico: solubile nell'acqua pura e acidulata: forma composti non solo cogli alcali, ma anche con le terre e i metalli dei sali solubili nell'acqua.

Trattando la fucsina con gli eteri dei differenti alcooli (metilico, etilico, propilico, amilico), si preparavano i violetti Hofmann, superiori sotto tutti i riguardi ai fenilati. Erano sopratutto gli eteri jodurati che più di tutti favorivano questa trasformazione, che cioè i radicali alcoolici entravano al posto dell'idrogeno nella molecola della fucsina e cambiano le gradazioni in violetto più o meno blu.

Il grande sviluppo dei violetti di Hofmann e la loro applicazione all'industria, recava come conseguenza necessaria la fabbricazione in grande dei joduri di etile e di metile e sopratutto di quest'ultimo, che si preparavano con l'alcool sopra cui si faceva agire il fosforo e il jodio.

La preparazione dei violetti di Hofmann condusse alla scoperta del verde d'anilina al jodio. Si era osservato che aumentando la dose di joduro di metile che reagiva sulla rosanilina o i suoi sali, si formava, oltre del violetto, una magnifica materia colorante verde che era facile separare, a causa della sua maggiore solubilità, e che si forma per il seguente dato scientifico: la rosanilina trimetilata è capace di combinarsi con 1, 2, 3 molecole di joduro metilico che danno luogo ai seguenti composti:

$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3+CH_3I$.	materia colorante violetta
$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3+2(CH_3I)$.	materia colorante verde: verde all'jodio
$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3+3(CH_3I)$.	materia colorante violetta.

Queste relazioni spiegano le proprietà rimarchevoli del verde all'jodio, o sia: da un lato scaldandolo al di sopra di 100°, svolge joduro metilico e si trasforma in una materia colorante violetta, e d'altra parte che facendo reagire sopra lo stesso un eccesso d'joduro metilico, si distrugge egualmente passando al violetto, ma però assimilandosi una nuova proporzione di questa sostanza.

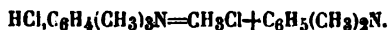
L'autore dopo avere supposto di poter cambiare una molecola d'anilina C_6H_7N in

metilanilina $C_6H_6(CH_3)N$, e che due molecole di toluidina C_7H_9N siano trasformate in due molecole di metiltoluidina $C_7H_8(CH_3)N$, dice che l' esperienza dimostrò che per ottenere i bei violetti bluastri bisogna ossidare non la metilanilina o la metiltoluidina ma una mescolanza di metilanilina con molta dimetilanilina $C_6H_5(CH_3)_2N$.

La metilazione dell'anilina si opera facilmente facendo reagire sopra l'anilina del joduro metilico.

$$C_6H_7N+CH_3I=C_6H_6(CH_3)N+HI.$$

Però un tal sistema non era di veruna economia, e si deve a Bardy il metodo ora in pratica nelle industrie, e da lui trovato seguendo le ricerche teoriche di Berthelot e che consiste nel riscaldare insieme sotto una pressione di 30 atmosfere a ad una temperatura di circa 200°, un miscuglio di cloridrato d' anilina e di spirito di vino o d'alcool metilico. Il prodotto ottenuto industrialmente non contiene più anilina libera, poca metilanilina, ma molta dimetilanilina, ed inoltre una quantità notevole di cloruro di trimetil-fenil-ammonio, che distillando si decompone in cloruro metilico e in dimetilanilina:

$$HCl,C_6H_4(CH_3)_3N=CH_3Cl+C_6H_5(CH_3)_2N.$$

Nel 1873 fu facile costatare che il violetto Poirrier aveva preso il sopravvento su quello di Hofmann, ed una delle principali cause si è quella di avere tolto dall'industria tre corpi velenosi e costosi.

Anche nell'esposizione di Vienna si costatò l'introduzione nelle materie coloranti di un altro radicale aromatico, il benzile, le di cui applicazioni possono probabilmente svilupparsi ancor molto.

Il benzile è un derivato del toluol C_7H_8, ed il punto di partenza del nitrotoluol $C_7H_7NO_2$, della toluidina C_7H_9N. Facendo reagire il cloro sopra il toluol possono presentarsi due casi.

Il cloro prende il posto dell'idrogeno del composto C_6H_5 e si forma del monoclotoluol $C_6H_4Cl,CH_3=C_7H_7Cl$, composto in cui il cloro è molto stabile; ciò avviene quando il cloro agisce a freddo.

Invece se si fa agire il cloro sopra il toluol bollente, la sostituzione avviene nel metile e si ottiene $C_6H_5CH_2Cl=C_7H_7Cl$, cloruro di benzile. Però in tale combinazione il cloro può venir rimpiazzato facilmente potendo il cloruro di benzile considerarsi come del cloruro metilico, in cui un atomo d'idrogeno venga riampiazzato da C_6H_5.

Nella maggior parte dei casi il cloruro benzilico si comporta come il cloruro o il joduro metilico.

Ecco ora alcune applicazioni più importanti del cloruro benzilico. Il violetto di dimetilanilina non era in certe circostanze abbastanza blu; Lauth e Grimaux osservarono che facendo agire il cloruro di benzile sulla rosanilina, ottennero una magnifica materia colorante violetta ma insolubile; Bardy fece agire il cloruro di benzile sul violetto di dimetilanilina, e riuscì a preparare un violetto blu dotato della proprietà di essere solubile nell'acqua e di attaccare la lana e la seta.

La scoperta del violetto di metilanilina condusse a quella del verde e nel 1873 si vedevano esposti dei magnifici campioni di violetti e verdi di metilanilina.

Ecco come si ottengono questi prodotti. Il violetto si ha facendo reagire la dimetilanilina sopra un sale di rame (solfato, cloruro o nitrato) coll' aggiunta di clorato di potassa; per facilitarne l'ossidazione il miscuglio vien stemperato con della sabbia siliciosa; la temperatura si mantiene fra 40°-70°. In qualche giorno tutta la massa ha preso un aspetto bronzino; allora si tratta con acqua calda per togliere i sali solubili, e con ammoniaca per togliere il rame. La sabbia allora così lavata e che contiene la materia colorante viene trattata con l'acido cloridrico o con l' alcool; saturando la soluzione cloridrica colla soda il violetto vien precipitato.

Per preparare il verde di metilanilina, si fa reagire sopra il violetto il nitrato di metile stemperato con spirito di vino. Siccome resta una parte del violetto non trasformato in verde, si aggiunge alla soluzione del cloruro di zinco e si satura a poco a poco con un alcali. Quando tutto il violetto è precipitato, si filtra, e si concentra la soluzione verde.

Le gradazioni verdi-gialle si ottengono facilmente aggiungendo al bagno di tintura più o meno d'acido picrico.

Fra i blu derivati dall'anilina bisogna rammentare quello di difenilammina.

La feniliazione dell'anilina si ottiene facilmente scaldando sotto pressione il cloridrato d'anilina con dell'anilina. Si svolge dell'ammoniaca e resta il cloridrato di difenilammina:

$$HCl.C_6H_7N+C_6H_7N=HClC_6H_6(C_6H_5)N+H_3N$$

Anche la toluidina può fenilarsi di una maniera simile.

Siccome è molto difficile ottenere la materia colorante blu, sia ossidando la difenilammina con l'acido nitrico, sia ancora disidrogenandola con del percloruro di carbonio, Geigy invece di operare sopra la difenilammina e ditoluinammina, opera attualmente sopra la metildifenilammina ed ottiene un bel blu di questa sostanza, il quale può essere trasformato in blu solubile nell'acqua per un trattamento con dell'acido solforico concentrato.

Abbiamo visto dunque che vi sono già tre colori dei più importanti, violetto, blu e verde, per la di cui preparazione può farsi a meno della fucsina ed il di cui modo di preparazione attuale contribuisce a diminuire l'uso dell'acido arsenico. Resterebbe a farsi un ultimo passo o sia la preparazione della fucsina senza acido arsenico, e pare che si sia sulla via di arrivare anche a questo.

Finalmente l'autore cita come novità la safranina, magnifica materia colorante rossa intensa, che deriva anche dall'anilina, la quale vien prima sottoposta ad un trattamento d'acido nitroso o di un nitrato, ed il prodotto di tale reazione vien sottoposto ad agenti ossidanti (acido cromico, arsenico ecc.).

Cita l'autore ancora, benchè fuori argomento, il rosso di naftalina o magdàla, materia colorante rossa magnifica rimarchevole per il dicroismo, e che è il risultato della reazione della naftilammina sopra l'amidoazonaftalina.

C. Marignac — *Sopra la solubilità del solfato di calce e sopra lo stato di soprasaturazione delle sue soluzioni*, p. 120-128.

L'autore avendo avuto occasione di osservar in una soluzione di solfato di calce, la presenza di una proporzione di questo sale molto superiore a quella che corrisponde alla sua solubilità ammessa, volle studiare tanto praticamente che teoricamente i fenomeni della solubilità di questo sale.

Tutti i dati che l'autore passa in rassegna non si allontanano molto gli uni dagli altri. Però Poggiole ottenne risultati differenti, poichè secondo lui il solfato di calce presenterebbe il massimo di solubilità a 35°. La solubilità riferita al solfato anidro sarebbe:

a	0°	1 : 488
»	20	1 : 415
»	35	1 : 393
»	100	1 : 401

Ora la solubilità trovata da Poggiole a 20° è in contraddizione con tutte le altre osservazioni fatte. L'autore dice, che Poggiole dovette essere tratto in errore dal non essersi messo abbastanza in guardia contro i fenomeni di soprasaturazione, i quali a quell'epoca non erano abbastanza noti, però è un fatto che il massimo di solubilità del solfato di cale è posto tra 30°-40°.

La determinazione della solubilità alla temperatura ambiente non offre alcuna dif-

ficoltà, mentre invece dovendo operare a delle temperature differenti da quelle dell'atmosfera, si incontrano difficoltà dovute alla formazione di soluzioni soprasature, il di cui stato di soprasaturazione persiste lungamente. Conviene in questo caso di operare sopra il solfato artificiale e di metterne molto, dimodochè occupi quasi tutto il volume del liquido. In tali condizioni dopo di avere mantenuta costante la temperatura per qualche ora, agitando per conservare lo stato di sospensione del sale, si evita la soprasaturazione; bisogna però in seguito separare una parte del liquido con una rapida filtrazione, ora benchè sia quasi impossibile che la temperatura resti la stessa durante tale operazione, pure l'errore che ne può derivare, sarà tanto piccolo da poter venire trascurato, sopratutto paragonato a quello che ne deriverebbe da uno stato di soprasaturazione.

Operando in questo modo l'autore ha ottenuto i numeri seguenti che indicano la quantità d'acqua necessaria per sciogliere una parte di solfato di calce anidro a diverse temperature:

a 0°	525	a 41°	468
18	488	53	474
24	479	72	495
32	470	86	528
38	466	99	571

Per le determinazioni a temperature molto alte bisogna operare in un pallone chiuso per evitare uno svaporamento che porterebbe la soprasaturazione.

A causa della pochissima solubilità del sale e del poco peso del residuo dello svaporamento, l'autore dice che non può indicare la temperatura del maximum di solubilita.

Si possono avere, in circostanze molto diverse, delle soluzioni soprasature di solfato di calce. Una soluzione saturata a freddo, messa in un pallone chiuso ad una temperatura vicino all'ebollizione, può stare molto tempo prima di formarsi alcun deposito, e se il pallone è aperto bisogna prima di formarsi che si concentri. Per lo svaporamento a caldo senza ebollizione, l'autore ottenne una soluzione che contiene $1/_{306}$ del sale. Per svaporamento nel vuoto a temperatura ordinaria $1/_{162}$, la maggior parte del gesso essendo cristallizzata. L'autore ottiene soluzioni più concentrate sciogliendo nell'acido solforico diluito del carbonato di calce in polvere fina; una tale soluzione conteneva $1/_{313}$. Gli stessi risultati si ottengono sciogliendo nell'acqua del solfato di calce anidro.

Se si dissecca il gesso a 135-140° la sua soluzione si ottiene immediatamente e contiene $1/_{110}$ di sale. Se il gesso è stato scaldato al rosso si scioglie lentamente, ma continua a sciogliersi di giorno in giorno, e l'autore in una serie di esperienze ha trovato per maximum di concentrazione $1/_{372}$, $1/_{344}$, $1/_{332}$.

L'anidrite naturale ridotta in polvere fina agisce come il gesso calcinato e l'autore ottiene una soluzione contenente $1/_{582}$ di sale.

Lo stato di soprasaturazione delle soluzioni di solfato di calce è molto persistente quando l'eccesso di sale disciolto non è considerevole: così delle soluzioni che contengono da $1/_{110}$ a $1/_{150}$ danno un deposito quasi immediato tanto in vasi chiusi che in contatatto dell'aria, mentre che l'autore non ha mai visto cristallizzare spontaneamente quelle che contengono al disopra di $1/_{350}$ di sale.

L'ebollizione diminuisce la soprasaturazione senza che la faccia scomparire. Alla temperutura ordinaria una soluzione contenente $1/_{227}$ comincia dopo 12 ore a formare un deposito: la sua solubilità dopo 10 giorni è $1/_{205}$, dopo venti $1/_{456}$.

Paragonando questi risultati con quelli che si ottengono per i sali molto solubili, si resta sorpresi nel vedere sopratutto la poca influenza che esercita la presenza di un eccesso di sale cristallizzato per far cessare la soprasaturazione, però un tal fatto bisogna solo attribuirlo alla lentezza estrema con cui cessa la soprasaturazione nelle

soluzioni di solfato di calce, a causa della mancanza di cambiamento sensibile nella densità delle soluzioni.

E. Wiedemann — *Sopra gli indici di rifrazione dei prodotti di sostituzione solforati dell'etere carbonico*, p. 243-245.

L'autore si propose di vedere i cambiamenti che porta nell' indice di rifrazione di un corpo composto, la sostituzione d'uno o più atomi di solfo od uno più atomi d'ossigeno, e l'influenza che può esercitare sullo stesso spettro la posizione da questi atomi occupata.

L'autore a tale scopo studiò l'indice di rifrazione della serie dei corpi ottenuti dalla sostituzione di uno, due o tre atomi di solfo agli atomi d' ossigeno che sono nell'etere etilcarbonico, ed i corpi da lui sottomessi ad esperienza furono i seguenti:

I	$CO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$	IV	$CS\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$
II	$CO\begin{cases}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$	V	$CS\begin{cases}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$
III	$CO\begin{cases}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{cases}$	VI	$CS\begin{cases}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{cases}$

Questi corpi si dividono in due gruppi di cui i tre primi contengono il radicale CO, e gli altri CS.

Una serie di esp erienze fu fatta dall'autore per la linea del litio (Li), del sodio (Na) e del tallio (Tl), e la tavola che segue presenta i risultati ottenuti operando alla temperatura di 18°,2.

		Li	Na	Tl
I	$CO^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1,3837	1,3858	1,3876
II	$CO^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1,4479	1,4513	1,4544
III	$CO^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1,5168	1,5237	1,5287
IV	$CS^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1,4563	1,4601	1,4632
V	$CS^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1,5304	1,5370	1,5431
VI	$CS^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1,6105	1,6210	—

Da ciò si prende, per differenza degli indici di rifrazione di questi corpi presi due a due,

	Li	Na	Tl
II-I	0,0642	0,0655	0,0668
III-II	0,0707	0,0724	0,0743
V-IV	0,0741	0,0769	0,0792
VI-V	0,0801	0,0840	—
IV-I	0,0726	0,0743	0,0763
V-II	0,0825	0,0857	0,0887
VI-III	0,0919	0,0973	—
IV-II	0,0084	0,0088	0,0095
V-III	0,0118	0,0133	0,0144

Le conclusioni di queste esperienze sono le seguenti.

1° In ogni caso l'indice di rifrazione aumenta allorquando un atomo di solfo prende il posto di un atomo di ossigeno, e questo aumento è molto più grande se già vi è zolfo nel composto.

2° Anche gli indici di rifrazione dei composti che contengono il radicale CS sono più grandi di quelli corrispondenti del radicale CO.

3° L'indic e di rifrazione cresce ancora, quando fuori del radicale, si sostituisce

all'ossigeno uno, poi due atomi di solfo; nel secondo caso l'aumento è maggore che nel primo.

4° I corpi isomeri II e IV, come anche III e V, hanno degli indici di rifrazione affatto differenti, ed in tutti e due i casi, è la combinazione che contiene del solfo nel radicale, che ha l'indice di rifrazione maggiore. Da ciò si vede che la posizione occupata dall'atomo del solfo, esercita molta influenza sul potere rifrangente, e un tale fatto può reciprocamente servire a riconoscere la costituzione chimica dei corpi.

A. T. Sundell—*Ricerche sopra le forze elettromotrici e termoelettriche al contatto di alcune leghe metalliche al contatto del rame*, p. 246-248.

G. Von Rath — *Sopra il sistema cristallino del leucite*, p. 248.

Misure esatte fatte sui cristalli di leucite del Vesuvio mostrarono che quesso minerale non appartiene al sistema regolare, ma al quadratico.

Melsens — *Sopra la condensazione dei gas e dei liquidi col carbone di legno. Fenomeni termici prodotti al contatto dei liquidi e del carbone. Liquefazione dei gas condensanti*, p. 248-250.

H. Morton — *Fluorescenza di alcuni idrocarburi solidi contenuti nei residui della distillazione del petrolio*, p. 250 252.

Morton, che aveva precedentemente studiato la fluorescenza dell'antracene, trovò nei residui della distillazione del petrolio un'altra sostanza alla quale egli dà il nome di *tallene* a causa della sua bella fluorescenza verde, composto che l'autore ottiene operando in questo modo.

La distillazione del petrolio per la fabbricazione degli olii per bruciare lascia un residuo che si sottopone ad una nuova distillazione per estrarre degli olii lubrificanti e della paraffina. Dopo di questa operazione e quando il fondo della storta è riscaldata al rosso, passa una materia resinosa spessa e bruna che serve come lubrificante, ed è appunto da questa sostanza che si estrae il tallene, trattandola dapprima colla benzina che scioglie una grande quantità di materie estranee, e lascia una polvere verde-oliva che si raccoglie sopra un filtro. Si fa digerire questa con l'alcool che porta via una materia bruna, la di cui soluzione alcoolica produce fluorescenza blu. Infine si discioglie il residuo nel benzol caldo che abbandona poi, per il raffreddamento, il tallene cristallizzato, che si purifica con una nuova cristallizzazione.

Il tallene presenta una magnifica fluorescenza verde di una intensità analoga a quella del cianuro doppio di platino e di bario.

La luce da esso tramandata, studiata allo spettroscopio, si compone principalmente d'una larga striscia nell'arancio e nel giallo, di due striscie verdi meno larghe, e di una blu molto meno brillante. In generale lo spettro presenta differenze notevoli con quello che dà l'antracene del commercio o il crisene.

Il tallene si fonde a circa 240°. Se si proietta lo spettro solare sopra una striscia di carta da filtro coperta di tallene in polvere, per strofinamento con le dita, si osserva la massima fluorescenza nelle posizioni corrispondenti alle striscie che corrispondono alle strie dello spettro d' assorbimento, e la fluorescenza è vivissima vicino le strie H, e si estende molto nella parte ultra-violetta.

Il tallene é solubile nel benzol, solfuro di carbonio, cloroformio, essenza di terebentina, etere, ecc., e queste soluzioni presentano una magnifica luce fluorescente blu che è la stessa di quella del tallene solido.

H. Serrano y Fatigati — *Sopra una nuova determinazione dell'equivalente meccanico del calore*, p. 252-253.

G. TASCA LANZA.

Del modo d'agire del solfo sul carbonato di calcio

del prof. E. POLLACCI

Brevi osservazioni alla lettera del prof. A. Cossa.

Secondo la lettera scritta ultimamente dal professore Cossa allo illustre Commendatore Cannizzaro, e pubblicata nel fascicolo I e II di questa *Gazzetta*, parrebbe che esponendo all' aria un misto umido di solfo e carbonato calcare, esso non dasse luogo a produzione di solfato di calcio, e quindi il fenomeno da me annunciato al Congresso, stando a quella lettera, non si sarebbe avverato.

Io credo frattanto di secondare i desideri del chiaro professore, non che quelli di tutti coloro che s'interessano al progresso della scienza, replicando subito due parole alla lettera di lui, assicurandolo fin d' ora che avrò presto il bene di vederlo meco d' accordo sull'argomento in questione, perciocchè i resultati negativi da esso ottenuti, non sono che la conseguenza delle condizioni, nelle quali ha operato, come apparisce dalle seguenti parole, con le quali il Cossa stesso riassume le prove fatte. Egli dice infatti:

« Assicuratomi così della purezza dei materiali che doveva adoperare, preparai delle mescolanze ben intime di fiori di solfo, di carbonato calcico e di acqua, e dopo cinque o dodici ore e perfino dopo tre intiere giornate di contatto alla temperatura ordinaria, provando se nell'acqua si trovasse in soluzione dol solfato calcico ebbi un resultato negativo. Ripetei queste esperienze alla temperatura dell'ebollizione dell'acqua mantenuta costante per cinque, otto dieci ore, ed anche questa volta non potei constatare la formazione di solfato calcico. »

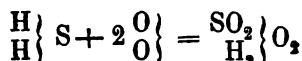
E davvero che facendo le esperienze in tal modo, il solfato calcico non poteva aversi, poichè *la ossidazione dello solfo avviene in grazia dell'ossigeno atmosferico, e durante appunto il disseccamento del miscuglio:* condizioni queste che non si realizzano tenenda la materia sotto l'acqua.

Si impasti il miscuglio di solfo e carbonato calcare con acqua stillata, in modo da ridurlo in una pasta piuttosto molle, lo si la-

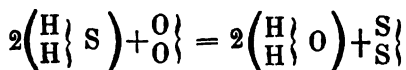
sci a se stesso finchè non siasi disseccato, e quindi vi si ricerchi il solfato. Volendo questo sale in maggior quantità, non si avrà da far altro che ripetere per più volte le umettazioni, facendole seguire ogni volta dal disseccamento del miscuglio.

Un dolce calore di stufa, o quello che si ha dal sole dei mesi caldi, accelera naturalmente la formazione del solfato; durante il buon tempo d'estate, la superficie della terra offre, per esempio, delle condizioni favorevolissime alla produzione del gesso. Si procuri adunque d'imitare il più possibilmente la natura, e si avrà anche nel Laboratorio del chimico gesso quanto se ne vuole; imperocchè i solfati terrosi, che nella parte superiore del terreno incessantemente si formano, sembrano realmente dovuti a quella proprietà del solfo, che venne accennata al Congresso di Roma, e che io pure, nen meno del mio egregio contraddittore, credo di grande importanza per le applicazioni che se ne possano trarre. E la importanza è divenuta per me anche maggiore in seguito a resultati di esperienze ultimamente fatte.

Che cosa avviene delle enormi quantità di acido solfidrico, che dalle sorgenti naturali si versa nell'aria?

Consultando i libri dei chimici, ho trovato sempre espressa la stessa opinione; si dice cioè che l'acido solfidrico, in presenza di sostanze porose e sotto la influenza di un dolce calore e dell'aria umida, si combina direttamente all'ossigeno per trasformarsi in acido solforico:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S + 2\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$$

Ebbene, io non mi perito ad asserire che, su tale argomento, anche i chimici più insigni caddero in errore, non essendo l'acido solfidrico quello che nelle circostanze naturali direttamente si ossida, ma bensì il solfo che dalla scomposizione di esso acido risulta. L'acido solfidrico si scompone, risolvendosi in acqua e solfo:

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

ed il solfo così formatosi, raccogliendosi poi alla superficie del suolo ed ivi trovandosi a contatto del carbonato calcare, dà luogo al solito a solfato di calcio, con questa differenza però che, nel caso in discorso, la produzione del solfato è assai più spedita che col

fiore di solfo, il quale avendo maggior grado di coesione ed essendo relativamente meno diviso, si ossida perciò più difficilmente di quello proveniente dalla decomposizione dei solfuri.

Del resto, quando ho veduta la lettera del chiaro prof. Cossa, io aveva già scritta sul medesimo argomento una nota per l'Istituto Lombardo, che sarà pubblicata, e nella quale si trovano delle notizie, che non figurano in questa breve risposta.

Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Pavia,
li 11 marzo del 1874.

Intorno all' azione del solfo sul carbonato calcico
del Dr. GIUSEPPE BELLUCCI

Lettera al Senatore Prof. Stanislao Cannizzaro.

La S. V. rammenta certamente, come in una delle sedute della classe di Chimica dell' XI congresso degli Scienziati italiani, tenutosi in Roma nell' Ottobre 1873, il Prof. Pollacci comunicasse ai coadunati di aver constatato, come dalla mescolanza inumidita del solfo e del carbonato di calcio, entrambi purissimi, si ottenessero dopo poche ore di esposizione all'aria e nelle comuni condizioni di temperatura, *ragguardevoli quantità* di solfato calcico.

L' interesse di siffatto risultato sperimentale, appariva naturalmente notevole; per riguardo però della novità della cosa, ed anche pel fatto di tener conto delle compiute proprietà del solfo e del carbonato di calcio, vi fu taluno de' coadunati, e tra gli altri confesso di essermi trovato ancor io, che dubitò sull' esattezza del risultato sperimentale ottenuto e segnalato dal Prof. Pollacci. Dopo aver ragionato a lungo sopra tale argomento col Prof. Cossa, entrambi stabilimmo d'istituire ricerche, onde dai risultati che si sarebber raggiunti, venisse in qualunque modo ad escludersi il dubbio sollevato da considerazioni teoriche sul risultamento sperimentale suddetto. Il Prof. Cossa comunicò già alla S. V. quanto egli ottenne dalle sue ricerche (1), ora mi prendo la libertà di sottoporre all'attenzione di Lei, quanto fu da me operato in proposito, dicendo prima dei materiali impiegati e poi delle condizio-

(1) Gazzetta chimica italiana 1874 p. 26.

ni in cui mi posi in siffatte ricerche, e dei risultati che ne ottenni.

Materiali impiegati. Solfo commerciale di Romagna in polvere finissima, solfo precipitato con acido cloridrico dal polisolfuro di sodio, lavato fino a totale assenza del cloro nei liquidi di lavamento, carbonato di calcio ottenuto per precipitazione dal cloruro calcico con carbonato di sodio, lavato come sopra. Marmo saccaroide di Carrara finamente polverato. Campione di terra coltivabile, calcareo-argillosa contenente a 110°, 9,29 per % di materia organica e 18,61 di carbonato di calcio. Le sostanze suddette furono tutte sottoposte a lavamento prolungato, poi diseccate; prima di sospenderne il lavamento, mi assicurai dell'assenza dei solfati in ciascheduna di esse. Solo il campione di terra non fu sottoposto a lavatura; ne ottenni però a caldo un estratto acquoso, trattandone 100 grammi col doppio peso di acqua stillata, e ridussi quindi 100 cc. di questo estratto ad $\frac{1}{10}$ di volume; nel liquido così concentrato non ebbi reazione dipendente dai solfati.

Le mie ricerche cominciarono ai 28 novembre 1873; in questo giorno posi in due piattelli le miscele seguenti: 1°. carbonato calcico precipitato e solfo commerciale, di ciascuno grammi 20; 2°. carbonato calcico precipitato grammi 20, solfo commerciale grammi 10. Inumidii con acqua stillata e mescolai intimamente codeste sostanze, fino a formarne pasta omogenea; lasciai poi i due piattelli nelle condizioni ordinarie di temperatura, esposti all'aria in una camera (1), ricoperti semplicemente con un vetro; tornai ad inumidire le mescolanze, quando ne vidi il bisogno. Esaminai nello stesso giorno 28 novembre, se nelle miscele vi fossero tracce di solfato, e ripetei dipoi lo stesso saggio nei giorni seguenti: 29 novembre, 1, 14, 21, 26 dicembre, 3, 21 gennaro, 1, 27 28 febbraro, 14 e 20 Marzo.

Fino al 27 febbraio 1874 ottenni sempre sisultati negativi nella ricerca dei solfati; in codesto giorno verificai però la formazione di un sensibile precipitato con il cloruro di bario, che constatai di nuovo ne' giorni seguenti, e lo trovai in aumento sensibile ai 14 e 20 Marzo. Tenendo conto della distanza che corse tra le analisi istituite il dì 1 febbraio e quella del 27, si può ritenere, che la reazione dei solfati si presentò in queste prime ricerche dopo 75-80 giorni di tempo.

(1) La temperatura dell'ambiente oscillò nel corso di queste ricerche tra 14° e 7°.

Ai 26 decembre 1873 preparai altre due mescolanze nelle condizioni seguenti: 3° marmo saccaroide di Carrara gram. 20, solfo commerciale grammi 10; 4° carbonato calcico ottenuto per precipitazione grammi 20, solfo precipitato grammi 10. Siffatte miscele furono trattate come le due precedenti e conservate nelle stesse condizioni. Nel giorno 26 decembre mi risultarono esenti di solfati ed ebbi pure risultati negativi dalle ricerche istituite nei giorni seguenti: 3, 21 Gennaio 1874; 1, 27 febbraio; 7, 11, 16 marzo.

Ai 30 Gennaio 1874 preparai la due altre mescolanze seguenti: a 10 grammi della terra coltivabile di sopra notata, diseccata all'aria e contenente il 13,25 per % di umidità, aggiunsi 5 grammi di solfo commerciale (miscela 5ª), e ad altri 10 grammi della terra stessa, 5 grammi di solfo precipitato (miscela 6ª). Trattai e conservai queste due mescolanze come le quattro precedenti; le saggiai, ricercando solfati nello stesso giorno 30 gennaio e poi nei giorni 6 febbraio 6 e 20 marzo. Mentre ebbi risultati negativi dai due primi saggi, li ottenni positivi in quelli del 6 e 20 marzo. Per quanto potei giudicare ad occhio mi parve che la proporzione dei solfati formatisi fosse il 6 marzo non solo tenuissima, ma minore ancora di quella constatata nelle due miscele 1ª e 2ª. Il saggio praticato poi ai 20 marzo mi dette a vedere che la proporzione del solfato formatosi era in aumento sensibilissimo su quella constatata il 6 marzo; delle due miscele però, quella che ne offrì la maggior quantità fu la 5ª nella quale ebbi un precipitato così sensibile che il giudicai superiore a qualunque altro constatato in queste ricerche. Può ritenersi pertanto che dopo 30 o 35 giorni il solfato calcico cominciò ad apparire in queste due miscele.

Mi pare opportuno notare che le acque di lavamento dei carbonati di calcio impiegati, del campione di terra coltivabile, e le acque provenienti dai saggi delle miscele, mi diedero sempre un intorbidamento leggerissimo coll'ossalato ammonico, intorbidamento che io verificava dopo qualche ora oppure l'indomani del giorno in cui aveva adoperato il reattivo. Siffatta reazione, sebben leggerissima, mi si presentò nelle acque con cui aveva cimentato a caldo od a freddo le miscele, anche allorquando non mi apparve alcun intorbidamento coi sali solubili di bario. Allorchè incominciò peraltro a manifestarsi la presenza del solfato calcico, lo intorbidamento coll'ossalato ammonico fu sempre distintissimo ed apparve dopo poco tempo a freddo, subito a caldo.

Volendo trarre qualche conclusione dalle ricerche che finora ho istituito, mi pare possa ritenersi: 1° che il solfo entra veramente in reazione col carbonato calcico, generando solfato, nelle condizioni ordinarie di temperatura, e dopo un lungo periodo di tempo (75-80 giorni); anco in questo caso peraltro si ottengono proporzioni tenuissime di solfato calcico; 2° che la presenza di sostanze organiche, e forse anche di qualche altro componente delle terre coltivabili, favorisce la reazione suddetta, come lo dimostra la comparsa del solfato dopo soli 30 o 35 giorni, dacchè le sostanze furon poste a contatto; 3° che i risultati sperimentali segnalati dal Prof. Pollacci, contradetti già da quelli raggiunti dal Prof. Cossa, lo sono pure dai miei, non tanto per riguardo al risultato ultimo ottenuto, quanto per riguardo al tempo occorso a che la reazione si determinasse, ed alla quantità del solfato calcico formatosi.

Desidero proseguire siffatte ricerche, intendendo corredarle con saggi quantitativi, e variare taluna delle condizioni in cui mi trovai nel corso dell'esperienze precedenti. Se raggiungerò risultati di qualche interesse, mi terrò onorato di poterli portare a conoscenza della S. V.

Perugia, Laboratorio chimico dell'Università Marzo 1874.

Analisi chimica di una pianta marina (Posidonia oceanica. Koen) usata in Liguria come concime

di FAUSTO SESTINI

Lungo le estese e frastagliate coste dei due mari che bagnano la nostra penisola, si raccolgono piante marine di vario genere, le quali in modo differente si usano per letamare le terre coltivabili. In alcuni luoghi del mezzogiorno Otranto, Lecce, Bari, si umettano con orina od acque immonde, e si fanno macerare negli angoli delle vie remote; in altri (Marche, Puglie) si mescolano col concime di stalla, oppure si lasciano ammontate all' intemperie spesso si pongono in fosse, e dopo qualche mese si adoperano com letame; in altri, infine, (littorale toscano ed Istria) per lo più pongono per lettiera sotto al bestiame.

La cura che si ha nel raccogliere queste piante marine in Isvezia, in Irlanda, e nella Brettagna è a tutti nota, e da quei paesi noi avremmo certamente da imparare come potrebbesi ottenere molto e buon concime, traendo profitto di ciò che il mare rigetta sulle nostre spiagge. Le acque di pioggia e quelle delle sorgenti tolgono e seco trasportano al mare, per la via dei fiumi, enormi quantità di materie atte a servire di nutrimento molto efficace alle piante coltivate: e se tanto ci studiamo, acciocchè cotale sottrazione sia almeno in piccolissima parte diminuita, adoperando le acque del fiume per le colmate, quelle delle fogne urbane per le irrigazioni, come anche per aver materia da far concime, effetti più soddisfacenti si conseguirebbero laddove si potessero, le materie trasportate dalle acque del mare, riprendere sotto la forma di pesci, di erbe, di alghe, e di relitti marini.

Noi italiani ci troviamo in condizioni molto opportune per la raccolta di queste materie, e poichè in molte delle cento città italiche, ove va a finire la più parte dei prodotti delle nostre terre, facciamo, senza darcene pensiero alcuno, grande sperpero di materie buone per far concime, col lasciare correre per i fiumi quasi tutte le sostanze animali e vegetali rifiutate dalle case, dai macelli dai mercati pubblici ecc., dovremmo ascrivere a nostro dovere, la cura di concimare i terreni, non più feraci quanto l'antica loro reputazione li ha fatti credere, con tutto quello che il mare può offrirci, e per tal modo potremmo aprire a noi una via per stabilire un certo bilancio tra ciò che continuamente il suolo di Italia manda per molteplici vie al mare, e quello che per altri transiti dal mare torna al suolo stesso.

Varia essendo la natura delle piante marittime che si raccolgono lungo i due littorali, varia deve pure essere la loro chimica composizione, e ben diverso ancora il loro valore quando si vogliano considerare come materie concimanti. Si conosce abbastanza bene sotto questo rispetto quel complesso di fuchi marini, che i francesi chiamano *göemon*; ma dei zosteri e delle altre piante che si raccolgono in Italia, non so che alcuno siasi ancora occupato di farne l'analisi chimica. Favorito da una casuale circostanza e dalla cortesia di alcuni egregi Signori di Capallo, potei vedere co' miei propri occhi come sulle coste della Liguria si usi per concimare il terreno delle vigne, non piccola quantità di una pianta che chiamano aliga ed alga di mare, della quale mi furono forniti ottimi campioni, che vennero analizzati nella Stazione Agraria di Roma.

L' aliga o alga dei Liguri è una pianta monocotiledone della famiglia delle Najadee, appartenente al genere posidonia (Zostera di Linneo) e va distinta col nome specifico di *Posedonia oceanica.Koen.* Questa pianta, che vive sommersa, ha radici molto lunghe, articolate, e coperte di scaglie serrate; il suo caule è radiante e rivestito dai resti delle foglie, le quali sono distiche, inguainanti, lineari, allungate-ottuse. Il gambo florale, o spadice parte dal centro delle foglie, i fiori escono dalle ascelle delle spate che sono corniculate: l'infiorescenza è conformata quasi a corimbo ed è biforcata o triforcata. Nei fiori manca il perigonio; gli stami sono quattro, ipogini, ed hanno i filamenti dilatati. Lo stigma è terminale, peloso, quasi sessile. La pianta porta infine un frutto carnoso.

L'aliga, che venne sottoposta all'analisi, fu raccolta su i primi di gennaro dell' anno corrente (1874); e siccome non si adopera mai allo stato erbaceo, ma prima di trasportarla nei terreni coltivati si lascia circa un anno sui lidi del mare, così debbono distinguersene due qualità: quella fresca o verde, e l'altra disseccata e divenuta di color grigio. La composizione chimica centesimale dell'una e dell'altra viene rappresentata nel seguente specchietto:

Composizione della pianta seccata all'aria.	Aliga verde	Aliga grigia
1°) Acqua evaporata a 100°	26,15	24,52
2°) Materie grasse (estratte coll'etere)	2,55	1,95
3°) « proteiche (calcolate con 15,5 di azoto %)	3,77	2,95
4°) « idrocarbonate(cellulosa,amido, destrina)per differenza	61,26	61,69
5°) « minerali (cenere dedotta CO_2)	6,27	8,89
Totale	100,00	100,00

I liguri usano questa pianta segnatamente per letamare le vigne, e ritengono che adoperandola fresca, piuttosto che giovare, potrebbe nuocere alle viti a causa del molto sale che contiene; ma

una tale opinione non mi pare confermata dai resultamenti della analisi chimica.

Sostanze, solubili nell'acqua, contenute in 100 parti di pianta seccata all' aria	Aliga verde	Aliga grigia
1) Cloruro di sodio (con traccia di potassio)	10,24	17,59
2) Materie organiche	6,73	2,05
3) Solfato di calcio, di sodio (con traccie di cloruro di magnesio)	0,95	1,86
Totale	17,92	21,50

Ed invero, nell' aliga grigia si è trovato più sal marino che nell'aliga erbacea e verde, e se ciò avvenisse sempre non me ne meraviglierei punto, imperocchè quest' erba rigettata dal mare soggiornando assai lungamente sulla costa, è spesso bagnata dall'acqua salsa, che presto si evapora per l' azione dei venti e del sole, lasciando sopra le piante il sale che teneva disciolto. Se, frattanto, la stagione andasse piovosa, le pioggie continue potrebbero alla loro volta far diminuire la quantità del sale marino: quindi non può escludersi il caso che realmente l' aliga grigia o diseccata possa essere anche meno salata di quella verde. Ma che la pianta in discorso abbia azione meno benefica, come i pratici ritengono, della stessa pianta che è stata per più mesi ammonticchiata ed esposta alle intemperie, è cosa ben naturale, ben si intende, non a causa della maggiore o minore quantità di sale che può contenere, ma sibbene perchè i tessuti a poco a poco si alterano, e sempre più si avvicinano a quello stato di scomposizione, in cui i costituenti ultimi delle materie organiche della pianta, possano addivenire assimilabili per altri esseri vegetabili.

La quantità di azoto contenuta nella *posidonia oceanica* è quasi uguale, o meglio supera di poco quella che ordinariamente rinviensi nel concime di stalla; ma è molto minore di quella che il *goëmon* contiene in cui se ne trova tre o quattro volte tanto;

Composizione delle piante seccate all'aria	Aliga verde	Aliga grigia
1) Azoto in 100 p. di piante seccate a 100°	gr. 0,7665	gr. 0,6055
2) Azoto in 100 p. di pianta seccata all'aria	« 0,5660	« 0,4570

Giova rispetto a ciò avvertire che essendo il *goëmon* costituito da un miscuglio di crittogame del genere *fucus* e tenendo aderenti a sè molluschi e conchiglie, la sua chimica composizione non può presentare che ben lontane relazioni con quella della *posidonia oceanica*. Il nome di alga o aliga che si dà nell'Italia media e meridionale a varie piante marine, può avere indotto alcuno in errore facendogli credere che ciò che dicesi delle alghe vere e proprie raccolte in Francia, in Iscozia ed in Irlanda, valga benanco per le piante marine che si adoperano per letamare le terre in Italia. Uno studio accurato di siffatte erbe marine tornerebbe certamente molto opportuno, sia per gli agricoltori che ne usano come letame, sia per gl' industriali che ne potrebbero usare per cavare sali alcalini dalle ceneri.

	Aliga verde	Aliga grigia
Anidride carbonica contenuta in 100 parti di cenere	20,404	11,985

Composizione della cenere pura (dedotta CO_2), secondo l'analisi fattane dall' assistente Sig. D. Misani (1).	Aliga verde	Aliga grigia
1) K_2O	4,070	1,281
2) Na_2O	8,612	12,392
3) CaO	36,894	40,598
4) MgO	14,503	14,956
5) Fe_2O_3 (con traccie di Al_2O_3)	7,621	8,977
6) SO_3	3,053	4,891
7) Ph_2O_5	2,544	1,922
8) Silice e silicati non attaccati dall'HCl	20,864	12,819
9) Cl,I, altre materie non determinate e perdite (per differenza)	1,839	2,164
Totale	100,000	100,000

Fra le sostanze minerali contenute nell'aliga ligure, i sali alcalini sono quelli che meritano maggiore considerazione, ed abbenchè la soda predomini sulla potassa, ciò non ostante la pianta ben si raccomanda per concimare la vite, la patata ed altre piante che richiedono molta potassa dal terreno.

(1) La cenere è stata ottenuta con la pianta lavata; ossia cinefacendo il residuo del trattamento.

Maggiori e migliori raccomandazioni potrebbe inoltre meritare, se l' acido fosforico figurasse tra i suoi costituenti minerali, in quantità un poco più elevata.

Roma 10 Marzo 1874.

Intorno ad alcuni derivati della floretina

di UGO SCHIFF

Nei miei tentativi di schiarire la costituzione della florizina e della floretina (Nuovo Cim. (II) Vol. 4 p. 147) e nelle ricerche sulla trasformazione della floroglucina in acido solfotannico (Berichte VI. p. 26), aveva l' occasione di raccogliere varie osservazioni sulla preparazione facile di quei corpi. In ciò che segue espongo tali osservazioni, insieme ad alcune altre intorno all'azione dell'ossicloruro di fosforo sulla filoroglucina, sull'acido floretico e su alcuni altri acidi organici.

1.) Preparazione della floretina.

A secondo i metodi per la preparazione della floretina dati in origine da Stas e da Roser, si deve fare bollire la florizina durante lungo tempo con acido solforico allungatissimo. In questo modo Roser riuscì di decomporre completamente *un* grammo di florizina dopo *quattro* giorni di ebollizione. Un chimico molto esercitato, il quale lavorava dietro le indicazioni dello Stas, mi fece vedere nel corso dell'ultimo anno una quantità piuttosto considerevole di floretina fortemente colorata, ottenuta con acido solforico molto diluito e con una ebollizione continuata durante più settimane. Io espongo nel seguito un metodo, che permette di preparare in pochi minuti qualunque quantità di floretina del tutto incolora.

In 140 gr. di acqua quasi bollente si scioglie 20 gr. di florizina e vi si aggiunge 50 gr. di acido solforico al 20 %, anche esso quasi bollente. Mantenendosi ora la temperatura della mescolanza un poco al di sotto della ebollizione, si vede dopo pochi minuti tutto il liquido rappigliarsi in una poltiglia di cristalli bianchi di floretina. Dopo il completo raffreddamento le singole

porzioni vengono raccolte mediante la pompa aspirante sopra un filtro, piuttosto grande, sul quale si lava più volte coll' acqua fredda per eliminare tutto l' acido solforico. La trasfosmazione è completa a segno tale, che le acque madri provenienti da 100 gr. di florizina, non davano dopo l' evaporazione che soltanto 1/4 di grammo di floretina colorata. Questa rapida decomposizione della florizina si presta perfettamente ad uno sperimento di corso per dimostrare lo sdoppiamonto dei glicosidi.

2.) Preparazione della floroglucina e dell'acido floretico.

Hlasiwetz, il quale nel 1855 era il primo ad eseguire lo sdoppiamento della floretina mediante gli alcali caustici, prescrive di evaporare a bollore con un grand'eccesso di potassa caustica (200cc. di soluzione di potassa di 1,25 sopra ogni 15 gr. di floretina) sino alla consistenza di una poltiglia. La poltiglia è fortemente colorata e la separazione dei singoli prodotti a secondo la prescrizione di Hlasiwetz è un lavoro piuttosto lungo. Nell'evaporazione colla potassa man mano concentrandosi nasce oltre a cio una certa quantità di acido paraossibenzoico il quale nei primi sperimenti di Hlasiwetz passava senza dubbio nelle acque madri, e vi rimaneva inosservato, siccome questo acido in allora non era conosciuto. La seguente modificazione del metodo conduce con rapidità maggiore ed anche con comodità a quantità poco a presso teoriche di prodotti quasi incolori.

In matraccio adattato ad un apparato a riflusso, 20 gr. di floretina si fanno bollire durante tre ore all'incirca con 150 cc. di soluzione potassica di 1,20. Dopo il raffreddamento si versa il liquido in una boccia di forma lunga (un cilindro graduato), nella quale si eseguiscono tutte le altre operazioni. Si satura esattamente con acido solforico, si aggiunge un piccolo eccesso di bicarbonato sodico e si estrae la floroglucina mediante quattro agitazioni con un volume eguale di etere. Per questa operazione *non* occorre allontanare il ricco precipitato di solfato potassico prodotto nella saturazione. È da notarsi che un eccesso troppo grande di bicarbonato impedisce l' estrazione completa della floroglucina.

Si sovrasatura ora di belnuovo coll'acido solforico, per rendere libero l'acido floretico, il quale anch'esso viene estratto mediante quattro agitazioni con un volume eguale di etere. La floroglucina

è leggermente gialla ma del resto quasi pura; l'acido floretico rinchiude un poco di floroglucina. Questo metodo si raccomanda per il consumo assai minore di potassa e principalmente per la circostanza che esso conduce a prodotti poco colorati, mediante operazioni da eseguirsi senza travasamento.

3.) Floroglucide.

In una comunicazione intorno alla trasformazione della floroglucina in acido solfotannico, insieme ad un acido $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ aveva otten uto un altro, la cui analisi condusse alla formula: $C_{24}H_{18}S_2O_{15}$. Considerava quest' ultimo composto come anidride di un solfo-acido derivato dalla floroglucide $C_{12}H_{10}O_5 = 2C_6H_6O_3 - H_2O$. Quest'anidride della floroglucina fu nel 1865 preparata da Hlasiwetz, coll'azione dell'acido iodidrico piuttosto concentrato sulla floroglucina. Lo sperimento mi ha insegnato ora, che la floroglucide può essere di fatti preparata con facilità riscaldando la floroglucina coll' ossicloruro di fosforo. Si riscalda la mescolanza per alcune ore, si elimina l'eccesso di ossicloruro colla distillazioae e si tratta il residuo prima coll' acqua, poi coll'alcool e si lava finalmente coll' etere, tanto ch' esso si colora ancora notevolmente. In questa maniera si ottiene delle piccole squame, untuose al tatto che davano all' analisi :

	trovato	calcolato
Carbonio	61,3	61,5
Idrogeno	4,5	4,3

La floroglucide trattata coll' acido disolforico, dà nascimento ad un solfo acido, probabilmente identico con quello più in alto citato.

4.) Trifloretide.

Ricercando un ossiacido aromatico, il quale come l'acido gallico trattato coll'ossicloruro di fosforo, conducesse ad un'anidride colle proprietà dell'acido tannico, aveva sottoposto l' acido salicilico a questo reattivo (V. Nuovo Cim. (II) Vol. $^7/_8$) e voleva aplicarlo anche all'acido floretico.

L'acido floretico diseccato a 100° si scioglie facilmente nell' ossicloruro di fosforo scaldato a circa 60°; sprigionasi molto gas cloridrico, la soluzione sulle prime si colora in bruno giallastro, poi

di nuovo si rischiara, e dopo un ora all'incirca il liquido si rappiglia in una massa bianca gelatinosa. L'eccesso di ossicloruro non può essere eliminato per distillazione, siccome la massa annerisce al di sopra di 100°. Si estrae perciò l'ossicloruro coll' etere assoluto e per purificare il residuo esso si tratta dapprima coll'acqua poi coll' alcool caldo, liquidi questi nei quali si scioglie appena qualche cosa, e finalmente si scioglie nell'acido acetico concentrato e bollente. È questo l' unico buon solvente che mi riesciva trovare. La maggiore parte della sostanza si depone dalla soluzione un poco raffreddata in forma di scagliette sottili incolori, le quali vengono lavate coll'acqua e coll'alcool per levare ogni traccia di acido acetico. Lavata soltanto coll' acqua calda la sostanza dava all'analisi:

69,85 % C e 5,9 % H.

Dopo il trattamento coll'alcool bollente:

70,02 % C e 5,8 % H.

Ricristallizzata dall'acido acetico:

70,06 % C e 5,8 % H.

Si tratta dunque di una sostanza omogenea e come tale si presenta anche alla ispezione microscopica. La sua composizione corrisponde ad un'anidride di tre molecole di acido floretico:

$$3C_9H_{10}O_3 - 2H_2O = C_{27}H_{26}O_7$$

Questa formula richiede in 100 parti:

70,1 C e 5,7 H.

Questa anidride (probabilmente eterea) può chiamarsi *trifloretide*. Nel riscaldamento colla potassa caustica viene ripristinato l'acido floretico. Non possiede le reazioni caratteristiche delle sostanze tanniche, e trattata coll' anidride acetica non dà un derivato acetico stabile.

Sempre nel tentativo della formazione artificiale di un altro acido tannico contenente soltanto carbonio idrogeno ed ossigeno,

applicava la reazione dell'ossicloruro di fosforo anche ad altri ossiacidi grassi ed aromatici. Intorno ad alcuni tentativi infruttuosi di questo genere riferiva già nel Nuovo cimento (II) Vol. $^{7}/_{8}$ Aggiungo a queste notizie ancora i cenni seguènti:

L'acido chinico si comporta in modo analogo all'acido tartarico. Nasce un anidride amorfa e molto solubile, la quale sciogliendosi nell' alcool assoluto bollente forma del chinato etilico. È da notarsi che un composto aromatico appartenente forse alla serie benzoica o salicilica, non nasce nemmeno nell'azione prolungata dell' ossicloruro. Secondo questa osservazione la concatenazione del carbonio nell'acido chinico dovrebbe ammettersi in catena aperta piuttosto che chiusa.

L'acido meconico trattato coll'ossicloruro bollente sviluppa dell'acido carbonico, e conduce a qualche derivato dell'acido comenico, del quale non mi sono più occupato.

L'acido paraossibenzoico, isomerico all' acido salicilico, dà come questo un derivato isomerico alla tetrasalicilide (Confr. N. Cim. loc. cit.).

L'acido citrico è l'unico che fino ad ora mi dava un composto con proprietà tanniche ; sfortunatamente questo composto non è un derivato diretto dell' acido citrico , ma il prodotto di una reazione complessa. L'acido citrico scaldato coll' ossicloruro di fosforo, già a dolce calore dà luogo ad una reazione energica in seguito della quale tutto si riduce in una soluzione colorata. Eliminata la maggiore parte dell' ossicloruro colla distillazione, ed aggiunto dell' etere assoluto in eccesso , si precipita una sostanza fioccosa colorata, la quale si scioglie nell' acqua e può da questa soluzione essere di nuovo precipitata coll'acido cloridrico. Ma anche dopo più volte ripetuta questa operazione, la materia colorante si precipita sempre colla sostanza. L' analisi della sostanza colorata dava:

$$53,5 \ \% \ C \ e \ 2,9 \ \% \ H$$

la sua composizione si ravvicina dunque singolarmente a quella dell' acido digallico con:

$$52,2 \ \% \ C \ e \ 3,1 \ \% \ H.$$

Di più la soluzione acquosa possiede tutte le reazioni tanniche, e soltanto agisce poco energicamente sull' amido jodurato. La sostanza ben disseccata si scioglie nell'acqua lentamente ma in gran-

de quantità. Questa sostanza può essere ottenuta facilmente, ed anche in una certa quantità, ma il suo aspetto non mi invogliava ad un esame particolareggiato. Sarebbe ben possibile che un prodotto di condensazione dell'acetonio, rientrando tra i composti mesitilici, facesse da termine di passaggio in questa reazione.

A. PAVESI ed E. ROTONDI — Relazione dei lavori eseguiti nel laboratorio chimico della Stazione di Prova della Scuola superiore d'Agricoltura di Milano.

Diamo qui un estratto di alcuni dei lavori eseguiti dai signori A. Pavesi e E. Rotondi, e contenuti nel fascicolo pubblicato recentemente da loro col titolo di sopra.

Olio dall' embrione del riso. Esaminando al microscopio i protoplasmi di diversi cereali in germinazione, si osserva che mediante l' acido solforico concentrato si sciolgono i corpuscoli protoplasmici, si formano delle goccioline oleose, ed è appunto nell'embrione che tale materia è contenuta, e si estrae separando primo l'embrione ciò che serve anche per l' estrazione dell' olio dal riso; un saggio di tale materia diede in 100 parti:

Olio	20,08
Acqua	10,20
Azoto 2,50 pari a	
Materie albuminoidi	15,62

L'olio del riso avuto mediante la torchiatura ha la densità a 15° di 0,924, a 7° si fa denso, a 5° si rapprende in una massa butirosa. Esso contiene molta quantità di acido oleico, poichè l' acido iponitrico lo rende denso con produzione di elaidina; esso contiene inoltre molta materia albuminoide che potrebbe venir eliminata riscaldando la massa prima di sottoporla alla pressione per coagulare la mucilaggine.

Analisi di ceneri del sorgo. Per far conoscere quale sia l'effetto che questa coltura produce sul suolo gli autori presentano le seguenti analisi di ceneri del sorgo.

Cenere prodotta da 100 parti:

Di gambo essiccato a 100°	2,510
Di foglie « «	10,186
Di grano rivestito «	3,273
Azoto contenuto nel gambo	3,38
Azoto contenuto nel grano	1,41

	Analisi della cenere		
	del gambo	delle foglie	del grano rivestito
Carbone residuo	1,637.	1,237	0,183
Sostanze insolubili nell'ac. cloridrico	6,713.	71,693	48,26
Potassa	39,163.	8,344	10,436
Soda	1,803.	1,802	1,065
Calce	6,312.	10,079	6,372
Magnesia	6,489.	2,220	8,471
Ferro (oss.) ed allum.	1,474.	+	0,918
Acido solforico	3,575.	3,262	2,837
Acido fosforico	5,238.	1,616	20,838
Cloro	10,102.	0,119	0,400
Acido carbonico	non dosato	non dosato	tracce.

Analisi di cenere vulcanica caduta a Napoli. Essendo stato vantato il potere fertilizzante di tal cenere, gli autori danno l' analisi di quella caduta a Napoli durante l'ultima eruzione del Vesuvio.

Silice	49,500
Allumina	41,645
Ferro	1,295
Calce	3,455
Magnesia	0,970
Potassa	1,750
Soda	1,150
Perdita	0,235
	100,000

Solubilità del fosfato di calce nell' acido solforoso. Gli autori, volendo aiutare un fabricante di concimi artificiali nell'intento di applicare su larga scala il metodo economico del trattamento delle ossa con l'acido solforoso, hanno intrapreso una serie di studi in un indirizzo tecnico.

Gli autori, per avere una soluzione di acido solforoso a buon prezzo, bruciano dello zolfo e fanno passare il gas solforoso per un tubo nel quale l' acqua cadendo nello stesso tempo che scioglie il gas, agiva come aspiratore per mantenere la tirata nel fornello a combustione. In tal modo gli autori ottennero una soluzione contenente per ogni litro gr. 10,2 d'acido solforoso, la quale messa a digerire con ossa ridotte in polvere sciolse il fosfato calcare.

La soluzione avuta, si mette di nuovo in contatto con le ossa; ed operando così più volte, si ha una soluzione avente la densità 1,180, e che contiene per ogni litro gr. 251 di residuo solido, di cui 40 d' acido fosforico. Si può ancora ottenere una soluzione più concentrata facendo passare dell'acido solforoso nell'acqua in cui erasi messa della polvere d'ossa; questa soluzione contiene dell'acido solforoso che si fa svolgere mediante l' ebollizione, e si ha un deposito di fosfato tribasico calcico.

Gli autori consigliano il seguente modo di operare:

Le ossa ridotte in polvere fina son poste in bacini di legno su di un diaframma pure di legno con doppio fondo. L' acqua satura d' acido solforoso, ottenuta come sopra, cade sulla polvere di ossa, e si raccoglie nel doppio fondo, da cui viene aspirata per mezzo di una pompa di piombo, e ricondotta di nuovo sulle ossa. Questa soluzione è essenzialmente disinfettante come venne dagli autori provato su delle ossa fresche che per molti mesi si mantennero in perfetto stato.

Sulla parabussina, nuovo alcaloide contenuto nel Buxus sempervirens. Gli autori prepararono il solfato, il cloruro, il nitrato, l'alcaloide libero e il cloroplatinato, servendosi della parabussina loro mandata dal sig. Pavia, scopritore di essa.

Il solfato di parabussina si ottiene saturando con acido solforico l'alcaloide, solubile nell' acqua più a caldo che a freddo; si deposita in grumi amorfi, mammellonari, insolubili nell'alcool che sottoposti all'analisi diedero per risultato la formula:

$$C_{26}H_{48}N_2OSO_4H_2$$

Il cloruro di parabussina si ottiene facendo bollire per molte ore il solfato di parabussina con un eccesso di cloruro di bario. Esso è solubile nell'acqua più a caldo che a freddo, e si depone sotto forma di aghi piccolissimi. L' analisi dà la formula seguente:

$$C_{26}H_{48}N_2OCl_2H_2$$

Venne anche preparato il sale di platino dal cloruro, che è amorfo, insolubile nell' alcool, e che diede all' analisi la formula:

$$C_{26}H_{48}ON_2H_2Cl_2PtCl_4$$

Il nitrato di parabussina si ha decomponendo all'ebollizione il solfato con una soluzione di nitrato baritico in eccesso. Esso è pure facilmente solubile nell' acqua a caldo, deponendosi sotto forma di scaglie di un bianco madreperlaceo.

La parabussina ottenuta per precipitazione dalla soluzione del solfato per mezzo della potassa caustica, si presenta sotto forma di una poltiglia bianca gelatinosa; è solubile nell'alcool a caldo da dove si depone allo stato di una massa amorfa bianchissima.

L'analisi porta alla formola:

$$C_{26}H_{50}N_2O$$

Gli autori cercarono di stabilire alcune reazioni su questò alcaloide per studiarne la composizione molecolare e i prodotti che ne derivano, ma non poterono arrivare al loro scopo per la tenue quantità di materia di cui disponevano.

Di un metodo pratico per determinare il grado di acidità del latte. Gli autori per prima cosa eliminano dal latte la caseina facendola cougulare mediante un acido o col presame. Però tali metodi non convenivano, e valendosi della proprietà che hanno i sali minerali adoperati in dose assai elevata di coaugulare all' ebollizione la caseina, gli autori esperimentarono col cloruro ed il nitrato di barite, il solfato di magnesia, il sublimato corrosivo, il cloruro di sodio e con tutti ottennero lo stesso effetto e l'azione di questi sali si limita solo alla caseina, e non ha influenza sullo zucchero di latte o sull'acido lattico; però l'azione di essi non è uguale per tutti. Il cloruro di sodio diede risultati analoghi a quelli del solfato di magnesia.

Il metodo di operare è il seguente: si prendono 50 cc. di latte, vi si aggiungono 14 grammi di sal di cucina ben polverizzato, dopo 5 minuti la caseina è tutta coaugulata; allora si aggiunge acqua (25cc.) e si fa bollire per togliere il liquido in eccesso e si pone il tutto in un vaso graduato, aggiungendo acqua fino a formare 100cc., se ne filtra una parte e se ne fa un saggio alcalimetrico.

Come soluzione normale per dosare l'acido, gli autori usano tanto una soluzione satura di acqua di calce, quanto una soluzione centinormale di ammoniaca. Quest'ultima presenta il vantaggio di non assorbire facilmente l' acido carbonico come accade colla potassa o soda caustica.

Per conoscere il punto di saturazione gli autori fanno uso della tintura di laccamuffa, però trovarono che conviene meglio adoperare una soluzione molto diluita di acido rosolico, che in piccolissima quantità dà alla soluzione allungatissima di un alcali, una colorazione violetta molto marcata.

Con questo metodo si possono confrontare fra loro latti diversi o raccolti in diversi periodi.

Sulla determinazione quantitativa del tannino specialmente nel mosto d'uva e nel vino. Modificazione al metodo di Flek. Gli autori parlano dei diversi metodi analitici dell'acido tannico, fermandosi un po' più a lungo su due nuovi o sia quelli del professor Carpenè di Conegliano e quello del Dr. Macagno di Asti. Il metodo del primo consiste nel precipitare il tannino con una soluzione d'albumina, aggiungendo al liquido, per facilitare il coaugulo, una soluzione satura di nitrato potassico, e nel determinare la quantità di tannino con una soluzione titolata di potassa caustica. Il metodo del Dr. Macagno riposa sul fatto di eliminare la materia colorante del vino con il cloruro mercurico, precipitare il tannino mediante il nitrato mercurioso, sciogliere il precipitato con acido tartarico e dosare il mercurio nella soluzione filtrata; ora il mercurio deve corrispondere all'acido tannico che si trova nel vino, però una tal

condizione essenziale per il buon andamento dell'operazione, non si avvera completamente, poichè gli autori costatarono che il nitrato mercurioso non precipita completamente con l'acido tartrico, ed il precipitato, sopratutto a caldo, è solubile in un eccesso di acido tartrico.

Gli autori fra tutti i metodi raccomandano di dar la preferenza a quello di Fleck che è il più facile ad applicarsi nelle analisi dei vini e materie concianti.

Questo metodo riposa sul fatto che l'acido gallico e l'acido tannico sono precipitati entrambi dall'acetato neutro di rame, e possono quindi venir dosati sia determinando la quantità di rame contenuta nel precipitato, quanto quella del rame rimasto nella soluzione filtrata.

Per poi dosare il solo tannino si precipita nuovamente con una soluzione ammoniacale di acetato di rame, che precipita il solo tannino. Ora perchè questo calcolo sia esatto é necessario che il precipitato ottenuto dalla soluzione neutra o alcalina di acetato di rame, abbia sempre un'identica composizione; però gli autori dalle loro esperienze comparative riconobbero diversa la quantità di rame che precipita col tannino trattato coll'acetato di rame secondo che la soluzione sia neutra od ammoniacale. Gli autori dopo aver presentato una serie di determinazioni, tutte comprovanti la differenza accennata sopra, studiano quali sono le proprietà del liquido cuprico ammonico rispetto ai varii elementi che entrano nel vino. Esso è senza azione sull'alcool, destrina, glicerina, ossalati, succinati, gallati, malati e tartrati alcalini, e produce invece coll'acido tannico un precipitato insolubile in tutti i composti precedentemente nominati. Per cui si vede che dall'impiego di questo liquido è resa possibile la completa precipitazione dell'acido tannico, mentre ciò non avverrebbe in un liquido neutro, il glucosio riducendo una parte del sale di rame. Restava a vedersi quale fosse l'azione della materia colorante del vino sopra questo liquido, per cui gli autori dopo aver separato il tannino totalmente, potevano accertarsi che nella soluzione filtrata e neutralizzata prima con carbonato ammonico, il reattivo cupro ammoniacale non produce alcun precipitato. Quindi si può stabilire che la materia colorante del vino non esercita su di esso alcuna azione.

Gli autori finiscono dicendo che l'uso del liquido cupro-ammonico può offrire, per la determinazione dell'acido tannico contenuto nei vini, dei vantaggi sopra gli altri metodi, potendo fornire risultati sicuri e di facile esecuzione.

G. Tasca Lanza.

Rendiconto della R. Stazione Enologica di Asti

Anno primo 1873.

Dr. I. Macagno — *Sulla gessatura dei mosti*, p. 51-56.

L' autore fa conoscere un metodo di analisi che risolve il problema agitato dagli enologi, se cioè, il gesso impiegato nella *gessatura* dei mosti, reagisca sul bitartrato potassico dando luogo ad una doppia scomposizione:

Ecco come ha fatto l' autore:

Ad un litro di una soluzione di bitartatro potassico aggiunse del solfato di calce puro e appositamente preparato, e dopo avere riscaldato alquanto, lasciò in riposo la soluzione, onde separare per decantazione il liquido limpido dall'eccedente solfato di calce aggiunto. Lasciò questo liquido in riposo per quattro giorni all'ordinaria temperatura, e poscia lo trattò con acetato baritico, di maniera che se ne separò l'acido solforico e vennero a sostituirsi altrettanti acetati ai solfati preesistenti.

Ammettendo quindi che sia avvenuta doppia scomposizione, ecco quali sono i corpi che il liquido poteva contenere prima della precipitazione con l'acetato baritico:

1°. Solfato di calce in eccesso
2°. Solfato di potassa
3°. Tartrato di calce
4°. Acido tartarico libero
5°. Bitartrato potassico, rimasto indecomposto per incompleta reazione.

Ad eccezione del tartrato di calce e dell' acido tartarico tutti questi corpi danno luogo ad una doppia scomposizione con l' acetato baritico, quindi dopo l' aggiunta del reattivo baritico si potranno trovare nel liquido i sequenti corpi:

1°. Acetato di calce
2°. « di potassa
3°. Tartrato di calce
4°. Acido tartarico libero
5°. Tartrato di barite (?)
6°. Acetato di barite eccedente.

Si potranno separare i due tartatri dagli altri corpi con aggiungervi alcool, e l'uno dall'altro con l'acido tartarico in soluzione, il quale scioglie quello di calce e lascia intatto quello di barite.

Il trovare il tartrato di calce prova l' avvenuta doppia scomposizione, e l' autore assicura che in molte esperienze, fatte sempre con lo stesso metodo, ha trovato il tartrato di calce.

Questa stessa ricerca la fece pure in due modi differenti: 1° precipitando con alcool e ricercando nel precipitato la calce; 2° concentrando il liquido e abbandonandolo a se stesso. Si depositarono piccoli ma ben distinti cristalli di tartrato di calce e di barite.

L' autore infine dopo alcune considerazioni si rivolge ad una industria importantissima del nostro paese, cioè alla estrazione del bitartrato di potassa (cremor-tartaro) dalle fecce del vino, e fa osservare come ingessando i mosti non si trovi invece che del tartrato di calce, il quale potrebbe servire bensì alla preparazione dell'acido tartarico; ma per ciò si richiedono operazioni che non è sempre in grado di eseguire chi attende alla sola industria del cremor-tartaro.

12 Ottobre 1873.

I. Macagno — *Influenza della luce sulla vegetazione*, p. 57-62.

L'autore fece vegetare quattro piantine di fagiuoli in quattro camere di legno, una delle quali munita di un vetro ordinario, la seconda di un vetro violetto, la terza di un vetro rosso e l'ultima di un vetro giallo.

I fagiuoli furono seminati il 30 luglio e l'esperienza ebbe fine il 24 agosto. La temperatura delle stanze oscillò sempre fra i 17 ed i 30°.

I resultati, i quali si possono considerare sotto quattro differenti aspetti, furono i seguenti: 1° riguardo all' influenza dei varii raggi sulla durata in vita della pianta; 2° riguardo alle varietà di forma manifestatesi nei fagiuoli; 3° riguardo al loro colorito e 4° finalmente rispetto alla chimica costituzione delle piante stesse.

1°. Le ultime a nascere e le prime a morire furono i fagiuoli della camera rossa. Il 20 agosto cominciarono pure a deperire quelle della stanza violetta.

2°. In quanto alle varietà di forma nulla si osservò di rimarchevole nella stanza bianca; nelle altre stanze, ad eccezione di quella violetta, la quale pare che permettesse alle piante di avvicinarsi più alla loro forma normale, si osservarono cambiamenti tali da stentare a riconoscere che quelle piante erano fagiuoli.

3°. Il colore delle foglie variò solamente nelle stanze rossa e violetta, ma in quest'ultima si osservava tendenza al verde nelle fogliolne della cima.

4°. In quanto alla chimica costituzione nulla si potè osservare, perchè le piante

diedero una quantità piccolissima di cenere come meglio si potrà vedere dal seguente quadro:

	Prodotto secco a 110°	Sostanze organiche	Ceneri
Piante cresciute sotto luce bianca gr.	0,534	0,452	0,082
Id. id. violetta «	0,330	0,278	0,052
Id. id. rossa «	0,264	0,189	0,075
Id. id. gialla «	0,222	0,168	0,054.

Da questo quadro si vede come le piante cresciute sotto la luce bianca abbiano dato maggior prodotto secco, e più ricco in sostanze organiche e ceneri. Le altre luci sia per il prodotto secco che per le sostanze organiche hanno dato risultati che si trovano in relazione con la loro attività chimica.

Per le ceneri però non si può dire lo stesso. La luce violetta che diede, dopo la bianca, maggior prodotto, ne dà ora il minimo in ceneri. Ciò è in perfetto accordo con esperienze eseguite alcuni anni fa su di un porco domestico, il quale allevato sotto luce violetta manifestò una iperemia del tessuto adiposo e non un vero vantaggio nella sua nutrizione, come le piante di fagiuoli che ebbero sviluppo nella sostanza organica e deperimento nella nutrizione.

La luce rossa è poco adattata alla vegetazione. E però in queste esperienze dovrebbesi anche tener conto del diverso grado d' *intensità* luminosa che viene fornita dai differenti vetri, e se si consultano i resultati delle esperienze di W. Pfeffer sulla diversa influenza dei varii colori dello spettro riguardo alla scomposizione dell'acido carbonico in presenza delle piante, si vedrà come l'avere ottenuto quà il minimo prodotto in cenere dai raggi violetti e rossi, sia in perfetto accordo con la minore intensità luminosa di questi due colori, perchè ove è maggiore l' intensità luminosa è anche maggiore la quantità di acido carbonico prelevato all'ambiente. E siccome una parte dell' acido carbonico assorbito dalle piante passa per le radici, ne viene di conseguenza che là ove è maggiore l' intensità luminosa, deve essere maggiore la quantità di acido carbonico assorbito, e maggiore quindi l'assimilazione delle sostanze minerali. In questo caso si ebbe minore nutrizione là ove era minore l'intensità luminosa.

Quello che si può dedurre con certezza è che non solo i raggi chimici, ma tutti gli elementi della luce bianca concorrono all'incremento dei vegetali, e che i risultati da alcuni ottenuti con i raggi violetti, sì sopra animali come vegetali, sono apparentemente vantaggiosi perchè dovuti probabilmente ad una apparente nutrizione, ad un precoce sviluppo, ad una iperemia di alcuni tessuti a spese di altre parti dell'organismo.

L'autore infine conclude con dire che la luce gialla è quella che certamente prestasi meno alla vegetazione, e che il predominare di essa in certe annate, nella estiva stagione, potrebbe avere qualche influenza sulla campagna; ma che per ciò decidere si richiedono ancora ulteriori studii ed esperienze molte.

I. Macagno — *Esperienze sui processi di fermentazione*, p. 63-76.

L'autore si propone, citando alcune sue esperienze, di provare insieme a molti altri che di simili studii si sono occupati, come non siavi bisogno dello intervento dei così detti *germi* perchè avvenga la fermentazione nei liquidi fermentescibili. A tale scopo preparò dell'albumina, il più possibilmente pura, estraendola dall' albume d'uovo e precipitandola con l'acetato di piombo. Lasciò poi disseccare quest'albumina in un ambiente secco e formò un liquido così composto:

Acqua distillata	gr.	100,0
Albumina secca	«	0,1
Zuccaro intervertito	«	20,0

Introdusse questo liquido in una bolla di Mohr e dispose un apparecchio in condizioni tali da garantire il liquido dalla introduzione di qualunque siasi germe che potesse venire dallo esterno. L'autore assicura che nel liquido non esisteva alcuna traccia di organismi e neppure granulazioni elementari (microzima) che rappresentano il 1° stadio dell'organizzazione.

L'autore dice che nove giorni dopo da che era cominciata l'esperienza, osservando con una lente le pareti superiori della bolla, si vedevano non pochi filamenti aggruppati in forme dentritiche e tali da far sospettare l'esistenza di qualche muffa.

Nonpertanto continuò l' esperienza per altri 4 giorni, epoca in cui quei filament· erano aumentati di numero e di dimensione, tanto che si potevano ben vedere ad occhio nudo, e lasciavano scorgere le colorazioni proprie delle muffe, disponendosi a guisa di ragnatele in quelle parti della bolla che erano più a contatto con l' aria.

Interrotto a questo punto l' esperimento l' autore potè riconoscere nel liquido, oltre alcuni grossi coaguli d' albumina, moltissimi vibrioni (*vibrio bacillus*) alcuni dei quali morti ed altri circolanti fra i filamenti di parecchie muffe del genere *penicillium* ed anche del genere lepthotrix, però non molto sviluppato.

Oltre questi organismi nettamente definiti osservò pure molte granulazioni elementari (*microzima*)? ed alcuni corpi trasparenti, d'aspetto cellulare ed ovoide, alcuni anche apiculati.

Questi corpi trattati con potassa caustica si gonfiarono nel loro inviluppo esterno ed assunsero l'aspetto di una massa gelatinosa; avevano insomma l'aspetto e la proprietà dei fermenti alcoolici dello zucchero.

L'autore ripetè l'esperienza modificandola però in modo da poter costatare se nel liquido avveniva fermentazione alcoolica. Lasciamo parlare lo stesso autore.

« Invece di una preparai e disposi nell'apparato tre bolle di Mohr, contenenti ancora lo stesso liqdido sopra indicato, interponendo fra l' una e l' altra un apposito tubo ripieno di cotone, in modo da potere al caso esportarne una qualunque, senzachè i supposti germi atmosferici potessero penetrare nelle altre. Vennero tutte scaldate a 100° ed annesse quindi all' apparato in maniera però che l' aria dopo avere gorgogliato attraverso il liquido in esse contenuto, fosse obbligata a passare attraverso una soluzione pesata di potassa caustica, onde potere prima colla bilancia riconoscere la produzione di acido carbonico qualora si fosse manifestata una fermentazione alcoolica. A questo scopo ecco come era disposto l'apparecchio: l'aria esterna prima d'arrivare alle bolle era obbligata a gorgogliare prima attraverso l' acido solforico, poi in due bottiglie contenenti soluzioni di potassa caustica onde spogliarla dell'acido carbonico, quindi arrivava alle bolle filtrando attraverso i tubi di cotone, e da questo ne usciva per passare nuovamente in un'altra bolla a potassa caustica, munita dei necessarii tubi di essiccamento, come si usa nelle analisi elementari per la determinazione del carbonio; infine eravi l'aspiratore. »

L'esperienza durò 17 giorni e la temperatura si mantenne sempre verso i 30°. La bolla a potassa caustica pesava prima dello esperimento gr. 52,021.

Dopo 5 giorni nulla presentavano le bolle di rimarchevole, ma estrattane una ed esaminato il contenuto al microscopio, lasciò scorgere molte granulazioni che prima non vi erano.

Dopo tre altri giorni le condizioni duravano come in principio, ma estrattane la seconda bolla ed esaminato il liquido, si osservarono le granulazioni in maggior numero, meglio definite, alcune dotate di moto brauniano, riunite due a due e talora anche tre a tre; vi era stato insomma un progresso nella organizzazione. Il 17° giorno si vedevano nell' ultima bolla rimasta i filamenti delle muffe a guisa di ragnatele, come nella prima esperienza. Osservato il liquido lasciò vedere ancora i vibrioni, i filamenti del *penicillium* e del lepthotrix, dimodochè é presumibile che l'organizzazione abbia cominciato con le granulazioni, le quali hanno dato origine

al *vibrio* per passare poi alla formazione del lepthotrix analogamente a quanto osservarono Balsamo Crivelli e Maggi nelle loro esperienze sulla eterogenesi.

Si noti che anche questa volta si osservarono quei corpicciuoli simili ai fermenti dello zucchero.

La bolla contenente la potassa caustica pesò dopo l' esperimento gr. 52,143 ciò che equivale ad un aumento di gr. 0,122; si svilupparano quindi gr. 121 di acido carbonico, al quale l'autore attribuisce l'origine della avvenuta fermentazione alcoolica nel liquido delle bolle.

Dopo le citate esperienze l'autore dice, che, anche ammesso come non abbastanza provato il fatto della fermentazione alcoolica, resta sempre il fatto della produzione di tanti e svariati organismi, i quali si produssero in un liquido scaldato a 100° e in un ambiente privato da qualunque germe. Queste esperienze sono inesplicabili giusta gli asserti del Pasteur, quindi o sono inesatte le osservazioni del Pasteur o ciò che è lo stesso, la temperatura di 100° non è sufficiente ad uccidere i germi dei fermenti o di quegli organismi che si formano nei liquidi in putrefazione. Ma se si osserva però che non vi è negli animali e nei vegetali così grande differenza di costituzione fra la natura dell'essere ed il germe che gli dà origine, si comprende di leggieri che l' obbiezione cade da se. Bastando 80° per far perire i vibrioni e le muffe, dovrebbero a più forte ragione perire a 100° i loro germi, se pure esistono.

Dopo che l' autore fa alcune considerazioni sulla insussistenza della panspermia, passa a dire come i panspermisti non esitarono di dichiarare che le granulazioni sono tanto piccole da sfuggire al più forti ingrandimenti, e che quindi a nulla vale l' osservarne esente il liquido prima della esperienza. Ma, allora, dice egli, come va che corpi tanto infinitamente piccoli possono essere trattenuti dal cotone, il quale tra le sue fibre lascia interstizi tali che sono di molto più grandi dei germi? In ciò vi è una chiara contradizione e che autorizza a dubitare delle teorie pasteuriane.

Ripetè l'autore le stesse prove su del mosto e ne ebbe eguali risultati; cioè produzioni di miriadi di *Saccaromyces* e di alcuni fermenti dell' aceto (Ulvina aceti). Determinò poi l' acido carbonico svolto dal liquido in fermentazione e lo trovò di gr. 0,542.

L'autore infine descrive molte altre esperienze sempre riuscite favorevoli e concordanti con le prime, e da ultimo concludendo, osserva come il riscaldamento dei vini dia ottimi resultati, che si debbono però attribuire alle modificazioni che subisce il liquido per il calore, ed alla piccola quantità di aria che rimane interposta fra il tappo della bottiglia e la superficie del vino, poichè l' aria è un agente essenzialissimo per la fermentazione, e che ove non vi è sufficiente quantità di aria o la fermentazione non avviene o appena incominciata si arresta.

(Continua) B. Sciacca

SOMMARIO DI GIORNALI

Annalen der Chemie und Pharmacie

t. 168, fasc. 2° e 3°

Dr. E. Wroblesky — *Su alcuni derivati aloidi del toluolo.*

L'autore comincia la sua lunga memoria con un riassunto dei risultati sperimentali ottenuti dai varii chimici che si sono occupati dell'acido ossibenzoico. Dice che la conclusione di Meyer, che l'acido ossibenzoico corrisponde all'acido isoftalico, è confermata dai lavori di Merz, Wolkon, Ramsay e Fittig, Iannasch e Hübner ecc.

In base a questi fatti l'autore ammette la disposizione attribuita da Meyer agli atomi nel nucleo benzolico, e designa in questo senso nella sua memeria i derivati del totuolo. Egli descrive in seguito i bromi derivati del toluolo partendo dal metabromotoluolo che egli ottiene trattando col bromo l'acetoparatoluidina: ottenne così l'aceto bromo toluidina che si trasformò in bromo toluidina colla potassa caustica: di questa bromo-toluidina preparò e studiò varii sali come il nitrato, cloridrato, ossalato e solfato. Trattando alla sua volta la bromotoluidina con idrogeno, ottenne bromotoluolo (meta) incoloro: p. eb. 181-182°. Ossidando il bromotoluolo con acido cromico ottenne acido bromobenzoico, identico a quello ottenuto coll'acido benzoico e col bromo; e fondendo poi l'acido bromobenzoico con potassa caustica ottenne acido ossibenzoico p. f. 153°.

L'autore descrive poi la preparazione del metabromotoluolo effettuata, sia mediante la decomposizione del diazometabromotoluolo coll'acqua, sia mediante la decomposizione del diazometaperbromuro, sia infine colla ortotoluidina.

I derivati metabromotoluolo furono quindi presi in considerazione dall'autore. Egli studiò dapprima i solfoderivati: facendo agire l'acido solforico sul metabromotoluolo si formano tre solfoacidi, che egli separò allo stato di sali di barite rappresentati nel modo seguente:

Sale	di	barite	α) $(C_7H_6BrmSO_3O)_2Ba+H_2O$
«		«	β) $2[(C_7H_6BrmSO_3O)_2Ba]+3H_2O$
«		«	γ) $2[(C_7H_6BrmSO_3)_2Ba]+5H_2O$

In secondo luogo l'autore descrive i nitroderivati del metabromotoluolo: esistono due nitrobromotoluoli un liquido che si solidifica a—22°, l'altro solido che fonde a 55°, e bolle a 267°, senza decomposizione.

ORTOBROMOTOLUOLO E SUOI DERIVATI

L'autore dice di averlo otteneto dall'ortotoluidina scoperta da Rosenstiehl.

É un liquido incoloro che non si solidifica a—20°, bolle 182-183°: trattato con agenti ossidanti (bicrom. + ac. solf.) si comporta molto diversamente dal para e meta bromotoluolo: il bromo lo trasforma in un bibromoderivato.

Studiò l'autore anche la preparazione dell'ortobromotoluolo colla metatoluidina.

La terza parte della memoria è consacrata al parabromotoluolo ed a' suoi derivati: l'autore indagò l'azione dell'acido nitrico fumante sul parabromotoluolo: ottenne 2 nitroderivati: uno solido α parabromo-o-nitrotoluolo $C_7H_6BrpNO_2o$ fusibili a 43°: p. eb. 256-257°: un liquido il β parabromo-m-nitrotoluolo $C_7H_6BrpNO_2m$: p. eb. 255-256°.

Da questi nitroderivati ottenne due bromotoluidine.

BIBROMOTOLUOLI

La teoria delle combinazioni aromatiche ammette l' esistenza di sei bibromotoluoli isomeri: uno fu ottenuto da Fittig, gli altri cinque dall' autore. Il primo 1,3,4 lo ottenne dalla metabromoparatoluidina sostituendo con Br il gruppo NH_2: il secondo facendo agire il bromo sul metabromotoluolo: il terzo dalla bibromoortoluidina e dall' ortobromometatoluidina: il quarto dalla bibromoparatoluidina mediante l' eliminazione di NH_2: il quinto 1, 2, 6 o-o dalla bibromometatoluidina. Alla sua volta Fittig ottenne un sesto bibromotoluolo 1,2,4 o-p.

L' autore descrive quindi il modo di preparazione di tutte queste combinazioni isomere, e dei loro derivati. I risultati delle sue indagini sono sinotticamente compresi nella seguente tabella:

BIBROMOTOLUOLO	$C_7H_6Br_2$	PUNTO DI FUS.	PUNTO DI EBOL.	PESO SPECIFICO	$C_7H_5Br_2NO_2$ PUNTO DI FUS.	$C_7H_5Br_2NH_2$ PUNTO DI FUS.
di Fittig dal toluolo	p-o(1,2,4)	107-108°	245°.	—	—	—
dalla bibromo-p-toluidina	m-m (1,3,5)	60°	241°.	—	124°	73°(?)
dalla bibromo-o-toluidina	o-m (1,2,3)?	42°, 5	239°.	—	59°	50°(?)
dalla metabromo -o- toluidina	o-m (1,2,5)?	liquidi	238-239°	1,812 a 19°	86-87°	83°
dalla bibromo-m toluidina	o-o (1,2,6)	liquidi	246°.	1,812 a 22°	79°	92°,5(?)
dalla metabromo -p- toluidina	p-m(1,3,4)	liquidi	237°	1,812 a 19°	86-87°	95°.

N.B. Quelle bibromotoluidine a cui fu apposto il segno d' interrogazione non furono ottenute dai corrispondenti nitrocomposti e quindi non rimane a loro riguardo per anco deciso se realmente il gruppo NH_2 occupa il medesimo posto che prima era occupato dal gruppo NO_2.

TRIBROMOTOLUOLI.

Secondo la teoria dovrebbero esistere i seguenti tribromotoluoli isomeri:

1 : 2 : 3 : 4, 1 : 3 : 4 : 5, 1 : 2 : 4 : 5, 1 : 2 : 5 : 6, 1 : 2 : 4 : 6, 1 : 2 : 3 : 5.

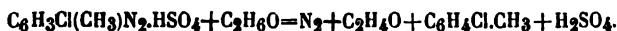
L'autore non giunse ad ottenerne che due: quello 1 : 3 : 4 : 5 m²-p e l'altro 1 : 2 : 4 : 5 o²-x. Un terzo isomero fu recentemente ottenuto da Pfannkuch.

PRODOTTI CLORATI DI SOSTITUZIONE DELLE TOLUIDINE ISOMERE E DEI LORO DERIVATI

Clorazione della paratoluidina: L'autore la effettuò introducendo una corrente di cloro nell' acetotoluido. Purificando con cristallizzazioni ripetute dall'acqua il prodotto ottenuto, si hanno cristalli di aceto clorotoluidina $C_6H_3Clm. CH_3. NHp. (C_2H_3O)$ fusibili a 99°. Scaldando questo corpo con potassa alcoolica si forma clorotoluidina $C_7H_6Clm. CH_3. NH_2p$ liquido incoloro quasi insolubile nell' acqua: bolle a 222: si combina cogli acidi formando sali ben cristallizzati: quelli indagati dall' autore sono il nitrato, il cloridrato, l'ossalato acido, il solfato acido.

La clorotoluidina ottenuta colla descritta reazione, servì all'autore per la preparazione del metaclorotoluolo, nella opinione che eliminando il gruppo NH_2 dalla clorotoluidina dovesse prodursi un nuovo clorotoluolo isomero. Questa reazione poteva così fornire un criterio sulla posizione del cloro nella clorotoluidina sopra indicata.

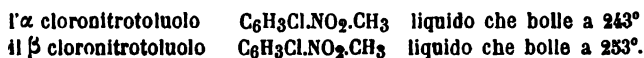
L' autore trasformò la clorotoluidina nel diazosolfato, e questo a contatto dell' alcool e a caldo, si cambiò in metaclorotoluolo come è indicato dall'equazione seguente:

$$C_6H_3Cl(CH_3)N_2.HSO_4+C_2H_6O=N_2+C_2H_4O+C_6H_4Cl.CH_3+H_2SO_4.$$

Il metaclorotoluolo $C_6H_4Clm.CH_3$ è un liquido incoloro: bolle a 156°: (para e orto bollono a 157°). Ossidandolo con bicromato potassico ed acido solforico si ottiene un corpo da cui colla soda caustica bollente può essere estratto acido clorobenzoico puro, identico a quello ottenuto trattando con cloro l'acido benzoico.

L' acido clorobenzoico $C_7H_4ClmO_2H$ è una massa cristallina bianca, poco solubile in acqua, facilmente nell' alcool: sublima in piccoli cristalli e fonde a 151°. L'autore ne studiò il sale calcare.

Clorotoluidine dal paraclorotoluolo e loro derivati. Colla nitrazione del paraclorotoluolo e colla successiva riduzione dei nitroderivati così ottenuti, l'autore ottenne due clorotoluidine isomere.

L'autore preparò il paraclorotoluolo col toluolo puro (p.e. 111°): nitrò quindi il prodotto ottenuto con HNO_3 del p. sp. 1,475 onde evitare la formazione di un binitro derivato. Si formarono due cloronitrotoluoli:

l'α cloronitrotoluolo	$C_6H_3Cl.NO_2.CH_3$	liquido che bolle a 243°
il β cloronitrotoluolo	$C_6H_3Cl.NO_2.CH_3$	liquido che bolle a 253°.

Onde comprovare poi che queste due combinazioni sono veramente isomere fra loro, l'autore cercò di derivare da ambedue il corrispondente derivato solforico: e li ottenne infatti facendo reagire i due clorotoluoli con acido solforico fumante e trattando poi il prodotto con carbonato di barite.

Dai due nitroclorotoluoli sottoposti all' azione dell' idrogeno nascente l'autore ottenne due clorotoluidine di cui ha preparato anche alcuni sali, come il cloridrato e il nitrato: l'una di esse l' αclorotoluidina è liquida mentre l'altra la βclorotoluidina è solida.

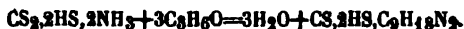
L'autore finisce la sua lunga memoria coi metilclorofenetoli isomeri.

Dr. v. Gerichten — *Studi sull'acido selenico e sui seleniati.*

E. Mulder — *Sopra l'azione del trisolfocarbonato e del carbaminato d'ammoniaca sull'aldeide e sull'acetone.*

Fittig dall'azione dell'ammoniaca sull'acetone non aveva potuto ottenere l'acetonina trovata da Städeler. L'autore ripetendo l'esperienza potè constatarne la formazione quantunque in piccola quantità.

L'acetone sottoposto all'azione del trisolfocarbonato ammonico fornisce una sostanza cristallina che possiede le proprietà del solfidrato di carbotioacetonina descritta da Hlasiwetz e Städeler. L'autore seguendo le indicazioni di Hlasiwetz ottenne un prodotto che considera come trisolfocarbonato d'acetonina, generandosi secondo l'equazione:

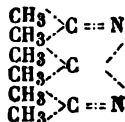
$$CS_2,2HS,2NH_3+3C_3H_6O=3H_2O+CS,2HS,C_9H_{18}N_2.$$

È un corpo pochissimo stabile, che alla temperatura ordinaria sviluppa H_2S, e CS_2; insolubile nell'acqua solubile nell'alcool e nell'acetone. Una soluzione alcoolica precipita in rosso coll'acetato di piombo, ed in bianco col cloruro mercurico; ambedue questi precipitati anneriscono col tempo.

Per l'azione dell'HCl si può ottenere il cloridrato di acetonina $C_9H_{18}N_2.2HCl$; come l'ossalato dall'azione dell'acido ossalico.

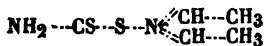
Dal modo di formazione dell'acetonina, che l'autore esprime:

$$3(CH_3.CO.CH_3)+2NH_3=3H_2O+6CH_3.C_3N_2$$

deduce la seguente formola di struttura:

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right> C \equiv N \\ \left.\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right> C \quad \diagup\!\!\diagdown \\ \left.\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right> C \equiv N \end{array}$$

Abbandonando una parte di solfocarbaminato ammonico e due di acetone per alcuni giorni si formano dei cristalli che hanno la composizione del solfocarbaminato di acetonina.

L'aldeide etilica reagisce pure sul solfocarbaminato ammonico, e la sostanza cristallina che si ottiene è il solfocarbaminato di etilidenammonio:

$$NH_2 - CS - S - N \begin{array}{l} \diagup CH - CH_3 \\ \diagdown CH - CH_3 \end{array}$$

che offre proprietà identiche a quelle della carbotialdina di Liebig e Redtenbacher.

Una soluzione acquosa di acroleina ha generato in modo analogo il solfocarbaminato di diallilenammonio; così dicasi dell'aldeide benzoica che ha dato il solfocarbaminato di benzilenammonio $NA_2.CS.SN(C_7H_6)_2$, corpo identico a quello ottenuto da Quadrat dall'azione vicendevole di una miscela di aldeide benzoica, solfuro di carbonio e ammoniaca.

L'ossisolfocarbaminato ammonico presenta coll'aldeide benzoica un comportamento affatto simile ai precedenti, dando luogo ad un composto cristallino, insolubile nell'acqua, pochissimo stabile corrispondente alla formola $NH_2,CS,ON(C_7H_6)_2$.

Il carbaminato d'ammoniaca coll'aldeide benzoica diede il carbaminato di dibenzilenammonio $NH_2,CO,ON(C_7H_6)_2$.

R. Fittig e W. Ramsay — *Sopra un nuovo modo di formazione dell'acido ortotoluico.*

É noto come Barth e Anna Wolkow non siano giunti ad una completa separazione dei sali potassici dei due acidi che si formano dall'azione dell'acido solforico sul toluol. Gli autori eliminando dapprima la maggior parte del paratoluolsolfato, prepararono il nitrile dalla miscela residua, lo saponificarono e dai sali di calce provenienti poterono separare acido paratoluico corrispondente al sale meno solubile. Le acque madri finalmente vennero trattate con alcool (d. = 0,85) e per raffreddamento questo depose una massa d'aghi d'una composizione uniforme. L'acido ottenuto per precipitazione si fonde a 102° e per tutte le sue proprietà corrisponde all'acido ortotoluico. Sapendosi che l'acido metatoluico si trasforma in acido isoftalico, mentre l'ortotoluico è completamente ossidato, gli autori operarono quest'ossidazione sul loro prodotto e non poterono constatare la presenza di acido isoftalico. L'esame comparativo del derivato nitrico dell'acido ortotoluico condusse a meglio stabilirne l'identità.

Ahrens (Zeitschrift f. chem. 1869, 102) ha descritto un'acido nitrotoluico fondente a 190°.

Fittig e Ramsay ottennero dall'azione dell'acido nitrico sull'acido paratoluico, un derivato nitrico fusibile tra 188 e 189°, che ritengono identico a quello di Ahrens, fondandosi sull'esame dei sali.

C. Boettinger e W. Ramsay — *Sull'acido metatoluico.*

I dati che la letteratura chimica ha registrati su quest'acido in base ai lavori di Ahrens, Tawildarow, Wurtz e Richter non concordano punto, ed una completa revisione era a desiderarsi.

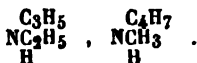
L'impiego degli idrocarburi del catrame non presenta garanzia sufficiente e gli autori preferirono altra via. L'acido uvitinico che si ottiene per ossidazione del mesitilene, contenendo i due gruppi COOH ed il CH_3 simmetricamente, per eliminazione di COOH avrebbe dovuto fornire l'acido metatoluico. Gli autori hanno operata questa trasformazione impiegando il metodo di Depoully, scaldando cioè una miscela di acido uvitinico colla metà in peso di calce, al disopra del punto di fusione del piombo che serve di bagno.

L'acido precipitato con HCl, venne separato dall'acido uvitinico inalterato mediante la distillazione col vapore. Le proprietà dell'acido metatoluico così preparato coincidono con quelle indicate da Richter.

Rimaneva a spiegarsi la differenza nei risultati ottenuti da Ahrens e dall'esame dell'acido toluico preparato dallo xilol bollente a 139°. (Zeitschrift 1869, 106) risultò essere una miscela di acido meta e paratoluico.

A. Rinne — *Sulla etil- e dietilallilammina.*

La piperidina di Cahours è un'ammina secondaria che può essere considerata: $C_5H_{10}=NH$, quantunque non si abbiano fatti comprovanti ne dati da contrapporre alle due altre formole:

$$N\begin{cases}C_3H_5\\C_2H_5\\H\end{cases},\quad N\begin{cases}C_4H_7\\CH_3\\H\end{cases}.$$

Cahours facendo agire l'ammoniaca sul bromuro di amilene non é arrivato alla sintesi della piperidina e suppose che fosse dell'etilallilammina. Rinne ha preparato questa base che non trovò identica alla piperidina facendo agire l'ioduro etilico sull'allilammina. Il prodotto venne distillato con KOH e la parte volatile condensata nell'HCl; il sale ottenuto evaporato a siccità è di nuovo decomposto. Lo strato oleoso separatosi fornì un liquido alcalino, dal quale dopo disidratazione si potè separare una parte bollente tra 83 e 85° consistente in etilallilammina. Il cloruro $C_5H_{11}N.HCl$

cristallizza in piccole foglie più solubili nell' acqua che nell' alcool. Il cloroplatinato è in rossi prismi monoclini; il solfito è moltissimo solubile nell' acqua ed è insolubile nell'etere.

Le dietilallilammina $N\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ si forma in discreta quantità nella precedente reazione, e la maggior parte rimane nel vaso in cui si è operata la distillazione a b.m.

Riscaldata a fuoco libero passa coi primi vapori d' acqua; disidratata bolle tra 100° e 103°. Si scioglie in circa 20 volte il suo volume d' acqua a 18°; è isomerica colla etilpiridina di Cahours.

Mase Shepard Southworth — *Ricerche sui cresoli isomeri.*

La facilità colla quale il timol dà per ossidazione un chinone, indusse a credere che anche il cresol derivato per eliminazione di propilene si comportasse egualmente. L'esperienza eseguita sui tre cresoli che si conoscono non confermò una tale ipotesi. Borgmann ha preparato un triclorotoluolchinone dal cresol del catrame, ma siccome la materia prima impiegata era senza dubbio una miscela di due isomeri, l'autore credette riprenderne lo studio.

1° *Metacresol.* Considera come tale il γ cresol ottenuto da Engelhardt e Latschinoff dal timol coll'anidride fosforica, lo stesso che Barth trasformò in acido ossibenzoico ordinario. Il metacresol bollente tra 195 e 200° venne trattato con una miscela di HCl e ClO_4K secondo le indicazioni di Borgmann. Il prodotto distillato col vapor d' acqua e fatto cristallizzare, è il meta diclorotoluolchinone $C_6HCl_2\begin{matrix}O\\O\\CH_3\end{matrix}$. Cristallizza in tavole gialle trasparenti, poco solubili nell'acqua molto più nell' etere e nell'alcool. Poco sopra 100° sublima con parziale decomposizione.

Coll' acido solforoso si trasforma facilmente in metadicloridrotoluolchinone, il quale fonde a 167-169°; sublima indecomposto, cristallizza in aghi dall'acqua. Col cloruro d'acetile si ottiene un'etere che fonde a 122-124°.

2°. *Paracresol.* Ottenuto colla fusione del paratoluolsolfato di potassa colla KOH. Dai prodotti che si ottengono da un trattamento eguale al precedente, l'autore non potè separare alcun corpo definito anzi è in grado d'assicurare che questi non contengono nè derivati clorurati né il chinone stesso.

3°. *Ortocresol.* Il cresol che servì a queste esperienze bolliva a circa 190°, non considerando necessaria una completa separazione dei due toluolsolfati, la quale del resto non è possibile, giacchè il paracresol non poteva avere influenza sui risultati.

L' analisi del prodotto che si ottenne dall'azione dell'HCl e del ClO_4K mostrò essere una miscela di bicloro e tricloroortotoluolchinone. La loro separazione si potè effettuare trasformandoli nei corrispondenti idrochinoni clorurati, il che avvenne riscaldandoli a 100°, in tubi chiusi con SO_2. Si formò contemporaneamente una sostanza nera che si separò per filtrazione. Mediante distillazione col vapore della soluzione acquosa ottenuta, passò il diclorotoluolidrochinone che fonde a 119-121°, mentre il derivato triclorurato rimase nella storta.

Il punto di fusione di quest'ultimo è a 211-212°.

E. Kachel e R. Fittig — *Ricerche sull' acido sorbico.* (2ª comunicazione).

1°. *Acido tetrabromosorbico.* Nella 1ª memoria gli autori hanno descritto un prodotto d' addizione bromurato; ora ne hanno migliorato il metodo di preparazione L' acido sorbico vien fatto sciogliere in un pallone con dieci volte il suo peso di CS_2 puro; col mezzo di un' imbuto vi si fa cadere gradatamente la quantità di bromo calcolata, avendo cura di raffreddare. Il liquido deposita dopo alcuni giorni cristalli di acido tetrabromosorbico che si purificano con una cristallizzazione dall' alcool, in uno a quelli che si ottengono per ulteriore volatilizzazione del CS_2.

Le acque madri evaporate a siccità vengono sciolte a freddo nel CO_3Na_2. La so-

luzione limpida deposita coll'aggiunta di nuovo CO_3Na_2 in soluzione concentrata, il sale sodico dell'acido sorbicobromurato, che può essere scomposto con HCl.

Il sale di soda ($C_6H_7Br_4O_2Na+2H_2O$) si ottiene sciogliendo l'acido bromurato in un eccesso di CO_3Na_2, priva di NaOH, nel quale il sale è quasi insolubile.

Il sale di bario ($(C_6H_7Br_4O_2)_2Ba+1\ 1/_2H_2O$) fu preparato per doppia scomposizione del sale di soda col $BaCl_2$; quello di calcio ($(C_6H_7Br_4O_2)_2Ca+7H_2O$) per doppia decomposizione col $CaCl_2$.

Portando all'ebollizione uno qualunque di questi sali, una parte si scompone completamente e l'HBr che si genera, agisce su una corrispondente quantità del sale rimasto inalterato, precipitando così dell'acido tetrabromosorbico, mentre rimane in soluzione NaBr, se si è operato col sale di soda.

L'azione dell'amalgama di sodio sull'acido tetrabromosorbico si può dividere in due fasi: l'acido perde dapprima tutto il bromo e poi per ulteriore azione si trasforma in acido idrosorbico.

2°. *Acido dibromosorbico.* Gli autori avevano osservato che nella preparazione dell'acido tetrabromosorbico il bromo da principio scompare molto facilmente, il che si poteva spiegare ammettendo che l'acido sorbico si combinasse facilmente con 2Br, mentre che alla sostituzione dei due H presentasse una certa resistenza. Valendosi di questa considerazione hanno preparato anche l'acido dibromosorbico seguendo le norme descritte, e coll'evaporazione del CS_2 rimase un'olio giallo che si rapprese in seguito in una massa cristallina.

La purificazione si potè fare cristallizzandola dall'alcool dopo averla premuta tra carta da filtro.

L'acido dibromosorbico fonde a 94-95°; è solubile nell'alcool, nell'etere, nel solfuro di carbonio e può cristallizzare in foglie dall'acqua,

I sali dell'acido dibromosorbico sono in generale più solubili che i corrispondenti del tetrabromosorbico. La potassa precipita da una soluzione alcoolica dell'acido, anche a freddo, BrK.

3°. *Acido idrosorbico.* Nella prima memoria gli autori avevano riscontrato solo l'acido butirico nei prodotti dell'azione della KOH sull'acido idrosorbico e credevano che il carbonio rimanente si eliminasse in forma di CO_2. Un'esame più accurato li ha convinti che l'acido idrosorbico si scompone in acido acetico e butirico normale.

L. Gabba.

Bulletin de la Société chimique de Paris

t. XX n°. 11 e 12.

Fordos — *Azione dell'acqua aerata sul piombo, considerata dal punto di vista dell'igiene e della medicina legale,* p. 482-484.

I chimici hanno studiato l'azione dell'acqua sul piombo, ed hanno osservato che può passare, in certi casi, una piccola quantità di sale di piombo in soluzione. L'autore non ha trovato che solo in alcuni casi tracce di piombo in soluzione, e crede quindi esagerato il pericolo dell'uso dei tubi di piombo per la distribuzione delle acque nelle città. Egli ha studiato quest'azione da un'altro punto di vista che è questo: è uso nella vita domestica di pulire i flaschi agitandoli con dell'acqua e

pallini di piombo; or l'autore ha osservato che dopo questa operazione, oltre al carbonato di piombo che si forma e resta in sospensione nell'acqua, ne resta una parte fortemente attaccata sul vetro, formando uno strato compatto, difficilmente visibile e che difficilmente si può togliere con lavamenti ripetuti; ed ha osservato inoltre che questo strato di cerusa si scioglie nei liquidi alimentari o medicamentosi.

Da queste esperienze risulta che non bisogna fare uso del piombo per pulire i fiaschi nei quali debbono introdursi liquidi alimentari, ed inoltre che nei casi di avvelenamento, in cui si trova piombo negli organi, deve aversi riguardo alla quantità di esso, poichè se è minima sarà forse stata introdotta nell'organismo cogli alimenti.

Fordos — *L'acqua della Senna e l'acqua dell'Ourcq attaccano il piombo*, p. 484-487.

Le esperienze precedenti dell'autore sono state fatte con l'acqua della Senna e con l'acqua dell'Ourcq, e col piombo da caccia che ordinariamente si impiega negli ospedali civili e militari e nelle farmacie, per pulire le bottiglie. Ora ha fatto un'altra serie di esperienze, le conclusioni delle quali sono le segnenti:

1°. L'acqua della Senna e l'acqua dell'Ourcq attaccano il piombo più lentamente dell'acqua distillata.

2°. L'azione è tanto più rapida quanto il piombo è più diviso.

3°. L'azione si produce più rapidamente col piombo usato che col nuovo.

4°. Il prodotto dell'azione dell'acqua della Senna e dell'acqua di Ourcq sul piombo, è formato da carbonato di piombo e carbonato di calce, e queste acque, dopo la reazione, non contengono piombo in soluzione o solo una quantità infinitesimale.

L'autore per spiegare la formazione del carbonato di calce ammette che il bicarbonato si scomponga in carbonato ed acido carbonico, e che quest'ultimo, in presenza dell'ossigeno dell'aria, vada a fissarsi sul piombo per dar luogo alla cerusa.

Questa teoria dell'azione delle acque calcaree sul piombo è anche applicabile ai tubi che servono per la distribuzione delle acque, nei quali si trova uno strato di carbonato di piombo e di calce, strato che impedendo il successivo contatto dell'acqua col metallo, diviene preservatore.

A. Carnot — *Sopra alcuni minerali del giacimento di bismuto di Meymac*, p. 487-489.

L'autore ha trovato alcuni minerali interessanti in un nuovo giacimento, presso Meymac nel dipartimento della Corrèze; egli pel momento dà l'elenco delle specie minerali più rimarchevoli, alcune delle quali non sono state forse sin ora indicate, e si riserva far conoscere i risultati delle sue analisi in una prossima comunicazione.

Queste specie minerali sono: bismuto natio, bismuto solfurato, bismuto ossidato, bismuto antimoniale, mispickel, carbonato e solfato di piombo, molibdato di piombo, wolfram, tungstato di calce ed acido tungstico idrato.

H. Sprengel — *Sopra una nuova forma di fiasco a densità*, p. 492.

Consiste in un tubo ad U le di cui branche terminano con due tubi di piccolo diametro, curvati ad angolo retto; uno di questi tubi è affilato in punta, e ad esso si attacca una bolla di vetro, nella quale si fa il vuoto colla bocca, quando si vuole riempire la boccetta, immergendo l'altro tubo stretto nel liquido. Quando finalmente l'apparecchio è pieno, ed ha preso la temperatura voluta, si porta il menisco al segno inciso nel tubo stretto non affilato, toccando la punta dell'altro tubo con un pò di carta a filtrare, se il liquido è in eccesso, o con una goccia di esso se è in difetto. *Chemical Society*, t. XI p. 577.

A. Vogel — *Dell'influenza dell'alcool assoluto in alcune reazioni chimiche*, p. 492-493.

Una carta azzurra di tornesole non diviene rossa nell' alcool assoluto contenente una piccola quantità d' un acido; ed una carta amidata non diviene azzurra quando è immersa in una soluzione di jodio nell'alcool assoluto; però essa prende dopo un certo tempo la colorazione caratteristica se è esposta all'aria umida, ed immediatamente se è immersa nell' acqua. Questo fenomeno si osserva sinanco con l' alcool a 66,83 centesimi.

Il potassio, che decompone l' acqua rapidamente alla temperatura ordinaria, decompone l'alcool più tranquillamente, e perchè l'idrogeno si infiammi, bisogna che l' alcool abbia la densità 0,830.

News Repertorium für Pharmacie, t. XXII p. 349.

J. B. Hannay — *Sul protocloruro di jodio*, p. 494 496.

L' autore lo ha preparato con due metodi: per l' azione del cloro secco sul jodio sino a liquefazione completa, e rettificazione del prodotto sul jodio;e per distillazione del jodio con clorato potassico e rettificazione del prodotto sullo stesso sale. Il prodotto distilla a 100°,5-101°,5 e resta liquido per alcuni giorni dopo di che cristallizza; fondesi a 24°,7 ma quando e recentemente distillato non si solidifica raffreddandolo sino a 2 o 3°. L'introduzione di un cristallo lo fa rapprendere in una massa cristallina, la temperatura elevandosi sino a 27°.

La densità del protocloruro di jodio a 0° è 3,263; a 18°, 3,206 e a 98° 2,958. Scomposto con acqua dà una soluzione rossa, il colore della quale è dovuto al protocloruro stesso, e non al jodio; esso è interamente decomposto per l' aggiunta di potassa al liquido.

L'acido cloridrico bollente a 110° lo scioglie senza scomporlo, e distillando la soluzione, il protocloruro passa insieme all'acido, cioè a 110° e non a 102°.

Lo stagno e l'antimonio agiscono sul protocloruro di jodio, producendo cloruri di stagno, d' antimonio e jodio; l' arsenico il bismuto e gli altri metalli, danno un miscuglio di cloruro e joduro.

Il bromo vi si unisce in tutte le proporzioni. Il solfuro di carbonio lo scioglie con colorazione rossa, ma scomponendolo; distillandolo con il joduro potassico si forma cloruro potassico, e tutto il jodio si mette in libertà.

L' autore non è riuscito a preparare il tetracloruro di jodio di Kaemmerer, e ne mette in dubbio l' esistenza.

Journal of the chemical Society, t. XI p. 815.

J. B. Hannay — *Sul bromuro di zolfo*, p. 496.

Sciogliendo il solfo nel bromo, nel rapporto dei loro pesi atomici, si ottiene un liquido rosso di 2,629 di densità, che distillato non dà un prodotto a composizione costante, e che sembrerebbe essere una semplice soluzicne di zolfo nel bromo, poichè esposto all'aria lascia depositare cristalli ottaedrici di zolfo, mentre nel caso contrario, questo zolfo dovrebbe separarsi allo stato insolubile nel solfuro di carbonio. Ciononpertanto l' autore crede ehe quì si tratti di una vera combinazione molto instabile, poichè il fosforo vi si discioglie con elevazione di temperatura e poscia riscaldando avviene l'esplosione dell'apparecchio, la quale si sarebbe dovuta avverare al momento stesso della introduzione del fosforo, se il bromo fosse nel liquido allo stato libero. Inoltre il potassio vi si combina senza grande violenza, ed il cloruro di jodio lo trasforma in cloruro di zolfo e bromuro di jodio.

Journal of the chemical Society, t. XI p. 823.

R. Boettger — *Sull' estrazione del vanadio e sopra un impiego del vanadato d'ammonio*, p. 501.

L'autore ha trovato il vanadio in tutti i campioni di ferro pisolitico ed in quantità molto più grande di quel che si è creduto sino ad ora. Si scalda per lungo tempo al rosso il minerale polverizzato, con nitro e soda, si tratta con acqua bollente, si aggiunge acido nitrico, esente di vapori nitrosi, lasciando una leggera reazione al-

calina e si precipita con nitrato di bario, il vanadato baritico dal quale facilmente può ottenersi l'acido vanadico.

Il vanadato d' ammonio può servire a preparare un eccellente inchiostro nero: triturasi 1 p. d'acido pirogallico con 3 di gomma arabica finissima e 3 di vanadato ammonico aggiungendo acqua di pioggia. *Chemisches Centralblatt*, t. IV p. 514.

G. J. Warner — *Riduzione dell'acido solforico con l'idrogeno*, p. 501.

Per evitare i sussulti nella distillazione dell'acido solforico, l'autore fa passare una corrente di gas: aria secca, acido carbonico o idrogeno, attraverso l' acido in ebollizione.

Con quest'ultimo si produce sempre una considerevole quantità d'acido solforoso, e sembra che questa riduzione, la quale aumenta colla temperatura, cominci a 160°.

Chemical News t. XXVIII p. 13

R. Schenk — *Sul fosfuro di ferro*, p. 501-502.

L'autore ha voluto preparare i fosfuri metallici per l' azione dell' idrogeno fosforato sulle soluzioni metalliche alcaline; egli ha introdottto una soluzione di solfato ferroso in un pallone contenente della potassa e del fosforo per preparare l' idrogeno fosforato, con che il precipitato d'idrato ferroso che si forma, diviene immediatamente nero.

L'eccesso di fosforo si toglie per ebollizione prolungata con la potassa, ed il precipitato, trattato con acido cloridrico concentrato, lavato con acqua e seccato, corrisponde alla formola Fe_3P_2.

Questo fosfuro di ferro si scioglie lentamente nell' acido cloridrico bollente e rapidamente dopo l'aggiunta di acido nitrico.

Esso è magnetico, e recentemente preparato s'infiamma al disotto di 100°.

Journal of the chemical Society (2) t. XI p. 826.

V. Schroetter — *Sul trattamento dei minerali telluriferi di Na*, p. 502.

L'autore fa dapprima osservare che val meglio, dopo il trattamento del minerale con acqua regia, precipitare l'oro con acido ossalico o la glicerina, invece del solfato ferroso, poichè esso si ottiene esente di tellurio, ed il tellurio che si precipita in seguito è più facile a purificarsi.

Un'altra osservazione che fa l'autore è questa; che il selenio, il quale è contenuto nei minerali telluriferi in più gran quantità di quel che si crede ordinariamente, si precipita col tellurio per l'azione dell' acido solforoso, ed è interamente contenuto nelle prime porzioni. La loro separazione si fa facilmente trattando il precipitato con acido nitrico e distillando il liquido separato dall'acido telluroso per filtrazione.

La precipitazione del tellurio con acido solforoso si arresta ad un certo punto, abbenchè nel liquido sia ancora contenuto tellurio e continui l'azione dell'SO_2; però esso si precipita tutto se si diluisce con acqua. Infatti una soluzione di tellurio, saturata d'acido cloridrico, non è precipitata dall'acido solforoso.

Wiener Anzeiger, 1873, p. 57.

W. Bettel — *Sul dosamento dell'acido titanico nei minerali di ferro titaniferi*, ecc., p. 503.

L'autore impiega il processo di Forbe modificato nella maniera seguente: si polverizza finamente gr.0,5 di sostanza e si mescola a gr. 6 di bisolfato potassico; si scalda in un crogiuolo di platino sino a fusione perfetta, si lascia raffreddare, si fa digerire con gr.150 d' acqua fredda (mai più di 250) si filtra per separare un po' di silice, si diluisce a lit. 1,4 circa, vi si aggiunge acido solforoso sino a completa riduzione del ferro e si fa bollire per 6 ore rimpiazzando costantemente l' acqua evaporata.

Si raccoglie l' acido titanico, si lava con acqua acidulata con acido solforico, si secca, si calcina, si lascia raffreddare, poscia vi si aggiunge un poco di carbonato ammonico in soluzione, si calcina di nuovo e si pesa.

Chemical News, t. XXVIII, p. 93.

de Chaumont — *Sul reattivo di Nessler applicato alla ricerca dell'ammoniaca nelle acque potabili*, p. 503.

La reazione è resa meno sensibile e più lenta dalla presenza dell'acido carbonico in eccesso. *Chemical News*, t. XXVIII, p. 93.

W.-J. Land — *Sul dosamento dell'acido solfidrico nelle acque minerali*, p. 503-504.

Del carbonato di argento, preparato nell' oscurità col nitrato di argento e carbonato sodico, è lasciato in contatto con l' acqua da analizzare rimescolando spesso. Si raccoglie il precipitato, si toglie l'eccesso di carbonato con l'acido nitrico, si lava con ammoniaca diluità, con acqua, con alcool e si secca; poscia si separa il prodotto dal filtro, il quale si incenerisce con un po' di zolfo, si porta al rosso nascente, si aggiunge il residuo al precipitato e si secca.

124 parti di solfuro corrispondono a 17 d'acido solfidrico.

Chemical News, t. XXVIII, p. 123.

G. Duerr — *Preparazione di un acido normale per l' analisi volumetrica*, p. 504.

Si fa passare una corrente d'acido solfidrico nell'acido cloridrico, si porta all' ebollizione e se ne distillano i $^9/_{10}$ che si diluiscono sino a 1,02 circa di densità. Per titolare questo acido se ne mette gr.100 in un fiasco a cui è attaccato un tubo dritto contenente frammenti di vetro, si versano alcune gocce di tornesole su questi frammenti, dimodochè esse vadano sino nell'acido, e si introduce in quest'ultimo un cristallo pesato di spato d'Islanda. Quando la reazione è verso la fine, si scalda un poco per completarla, e noi possiamo essere sicuri di non essersi avverata nessuna perdita di acido, come di non essere rimasto libero nel liquido, da ciò che questo diviene bleu alla fine dell'operazione mentre che non si arrossa il tornasole che bagna i frammenti di vetro.

La perdita di peso del cristallo serve a misurare la concentrazione dell'acido cloridrico. *Chemical News*, t. XXVIII, p. 156.

Buisson e Ferray — *Dosamento volumetrico del bismuto*, p. 504-505.

Il metodo è basato sulla precipitazione del bismuto con l' acido iodico in una soluzione acetica; il jodato di bismuto è una polvere bianca, anidra, insolubile nell'acqua e negli acidi, e contiene $Bi_2O_3,3I_2O_5$.

La soluzione d'acido jodico si ottiene sciogliendo gr.30 di acido cristallizzato in un litro d'acqua, e si titola determinando con l'iposolfito di sodio, la quantità di jodio che si mette in libertà col joduro potassico ed acido solforico.

Moniteur Scientifique, (3) t. III, p. 900.

R. Fresenius — *Sull'analisi dei minerali di cobalto e di nichel*, p. 505-506.

Si attacca il minerale con acido cloridrico addizionato di acido nitrico, si svapora a secchezza e si tratta di nuovo con acido cloridrico per eliminare tutto l' acido nitrico.

Se resta residuo bianco si fonde con bisolfato potassico , si tratta con HCl , e si aggiunge il liquido filtrato al liquido precedente. Si tratta con H_2S si ossidano i sali al minimo, si precipita con ammoniaca, si ridiscioglie il precipitato in HCl, vi si aggiunge cloruro ammonico e si tratta con carbonato ammonico sino ad intorbidamento , e si fa bollire per precipitare i sali ferrici basici, che se contengono del nichel , bisogna ripetere quest' ultimo trattamento. Le soluzioni contenenti il cobalto e il nichel sono in seguito addizionate di acido acetico e concentrate a piccolo volume; se si separa idrato ferrico o allumina , si tratta il precipitato come è detto più alto.

La soluzione, addizionata di acetato di soda, è precipitata con H_2S a 70°; se restano in soluzione cobalto e nichel si precipitano con solfidrato ammonico e si aggiunge al miscuglio acido acetico. La miscela di solfuri , lavata e seccata è sciol in acqua regia, e la soluzione svaporata e ripresa con acqua e trattata con potass: il precipitato, seccato e calcinato, viene in seguito ridotto in una corrente d' idro

geno. I metalli, dei quali si determina il peso essendo disciolti nell' acido nitrico, danno un piccolo residuo di silice e la soluzione una piccola quantità d' ossido di ferro precipitabile dall'ammoniaca, che si raccoglie e si pesa.

Se si vuole determinare il peso del cobalto e quello del nichel, si impiega il metodo del cianuro potassico. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 66.

R. Boettger — *Reattivo sensibilissimo dell'acqua ossigenata*, p. 506-507.

Consiste in una soluzione di nitrato d'argento ammoniacale, non contenente ammoniaca libera: facendo bollire un liquido contenente tracce di acqua ossigenata, con alcune gocce della sudetta soluzione, si produce un intorbidamento dovuto alla riduzione dell'argento. *Chemische Centralblatt*, t. IV, p. 586.

H. Brunner — *Ricerca dell'acido picrico nella birra*, p. 508.

Pohl ha adoperato pel primo per questa ricerca, il potere tintoriale dell'acido picrico, per l'immersione della lana. La reazione avviene meglio scaldando ed aggiungendo acido cloridrico; ma in questo caso, la gradazione dell'acido picrico essendo mascherata dal deposito delle materie estrattive, si mette la lana nell'ammoniaca, si concentra la soluzione filtrata e vi si aggiungono alcune gocce di cianuro di potassio: esso vi produrrà una colorazione rossa (isopurpurato potassico) nel caso della presenza di acido picrico. *Archiv für Pharmacie* (3) t. II, p. 343.

H. Hager — *Ricerca della destrina nella gomma arabica*, p. 508.

Se si umetta la gomma contenente destrina, con una soluzione di cloruro ferrico, d' una densità tale che la gomma non possa galleggiarvi, e che inoltre non possa esercitare potere dissolvente sulla gomma e la destrina, si vedranno i grani di gomma attaccarsi al fondo del vase, ciò che non si avvera coi frammenti di destrina.
Pharmaceutische Centralhalle, t. XIV, p. 201.

T.-L. Phipson — *Sopra una reazione particolare dell'acido* benzoico *e dell'acido ippurico*, p. 508-509.

Mescolando acido benzoico e glucoso nel rapporto di 1 a 3, aggiungendovi un eccesso di acido solforico e riscaldando leggermente, si ottiene una colorazione rosso sangue e che poi diviene bruna e poi nera. Con l'acido ippurico nelle stesse condizioni si ottiene una colorazione bruna, poi tutto il miscuglio diviene nero e si sviluppa un gas inodoro che sembra ossido di carbonio.
Chemical News, t. XXVIII, p. 13.

J. Boehm — *Sulla germinazione nell'ossigeno puro*, p. 518.

I semi umidi germinano nell' ossigeno puro sotto la pressione atmosferica, ma la germinazione non oltrepassa la prima fase; al contrario essa ha luogo se si riduce la pressione dell'ossigeno ad 1/5 della atmosferica.
Zeitschrift für analytische Chemie, t. XII, p. 1118.

Al.-S. Wilson — *Sulle ceneri di patate ammalate*, p. 519.

Queste ceneri differiscono sopratutto da quelle di tubercoli sani, per una proporzione minore di calce e di magnesia:

Ca 1,12 0/0 Mg 2,36 0/0.

Chemical News, t. XXVIII, p. 91.

Gibbs — *Utilizzazione dei residui di pirite*, p. 519-520.

Le piriti che sono state bruciate per la fabbricazione dell' acido solforico, contengono ordinariamente 4 0/0 di zolfo ed anche del rame. Si mescola con 7 0/0 di sal gemma e della pirite nuova in modo da portare lo zolfo a 5 0/0; si arroste il miscuglio, con che il sal gemma si trasforma in solfato e il minerale di rame in cloruro, e si ha inoltre un residuo insolubile di ossido di ferro, il quale può servire a fare il rivestimento dei forni a pudlaggio.

Il solfato di soda proveniente da questa preparazione è calcinato con carbone e trasformato così in solfuro, il quale trattato con una corrente d'acido carbonico, ci for-

nirà idrogeno solforato, col quale si potrà precipitare il rame, estratto come sopra, allo stato di solfuro, che alla sua volta sarà fuso per trasformarlo in sottosolfuro e trattato poscia coi metodi ordinarii.

L'acido carbonico si otterrà dalla combustione del coke e contemporaneamente dalla decomposizione di carbonato calcico.

Bulletin de la Société d'encouragemente, t. XX, p. 361.

Pattinson — *Fabbricazione della magnesia,* p. 520.

Questo metodo consiste nel trattare la dolomite con l'acido carbonico, in presenza di acqua fredda, e sotto una pressione di 5 a 6 atmosfere. Il carbonato di magnesio si scioglie il primo allo stato di bicarbonato, separandosi così dal carbonato calcico. Or, facendo arrivare nel liquido limpido una corrente di vapore d'acqua si ripristina il carbonato neutro, che calcinato dà la magnesia caustica.

Bulletin de la Société d'encouragement, t. XX, p. 362.

R. Wagner — *Nuovo processo di fabbricazione della soda,* p. 522-523.

Questo processo riposa sul fatto che per l'aggiunta di bicarbonato ammonico ed soluzione di cloruro sodico, si precipita la maggior parte del sodio allo stato di bicarbonato. L'ammoniaca è rimessa in libertà per l'azione della calce sulla soluzione contenente il cloruro ammonico, ed è saturata coll'acido carbonico che si sviluppa nella calcinazione del bicarbonato sodico.

Dingler's polytecnisches Journal, t. CCIX, p. 282.

P. Weisskopf — *Preparazione dell'oro polverulento,* p. 524.

Si trasformano circa gr. 3,5 d'oro in cloruro neutro, si disciolgono in 750cc. d'acqua, e questo liquido si mescola, nell'oscurita, con un miscuglio composto da gr.11 di soda caustica sciolta in 200cc. d'acqua gr.0,5 di zucchero di fecula o di latte in 6cc. d'acqua, un volume di alcool eguale a quello totale di questo miscuglio ed un altro volume di aldeide. Dopo un quarto d'ora tutto l'oro si separa allo stato di una polvere nera molto divisa, che si lava e si secca a dolce calore.

Polytechnisches Notizblatt t. XXVIII, p. 285.

B. Kletzinsky — *Carbone plastico per filtri,* p. 525.

I due miscugli seguenti sono quelli che presentano più vantaggi. L'uno contiene 60 p. coke, 20 p. carbon animale, 10 p. carbon di legno e 10 p. terra di pipe; l'altro, 10 p. coke, 30 p. carbon animale, 20 p. carbon di legno e 40 p. amianto a fibre corte. Salvo l'amianto, tutte queste sostanze sono polverizzate e stacciate, poi impastate con della melassa. Questa pasta è modellata in lastre o cilindri, che dopo essere stati calcinati, lavati con HCl diluito e con acqua, e calcinati nuovamente, sono lavorati al tornio per dar loro la forma voluta.

Dingler's polytechnisches Journal t. CCIX, p. 396.

Pflieger e Divis — *Riattivazione del carbon d'ossa,* p. 525.

Gli autori impiegano una soluziono diluita e bollente di sale ammonico, che elimina la calce e l'ammoniaca messa in libertà e agisce inoltre sulle materie organiche ritenute. Per la disposizione particolare dell'apparecchio, l'ammoniaca in eccesso, attraversa una serie di vasi contenenti carbone a riattivare, e poi un apparecchio a condensazione. *Polytechnisches Centralblatt* t. XXVII, p. 861.

R. Franke — *Mastice per fare aderire i metalli al vetro,* p. 525.

Si ottiene facendo una pasta plastica con 2 p. di litargirio fino a 1 p. di cerusa secca, triturata con olio di lino cotto e copale, questi ultimi nella proporzione di 3 ad 1.

Polytechnisches Notizblatt t. XXVIII, p. 218.

Cloez — *Sul feculometro di Block,* p. 527.

Questo feculometro, destinato a valutare la quantità d'acqua contenuta in una fecula, consiste in un tubo di vetro formato da due parti differenti: l'una inferiore di m.0,220 di lunghezza sopra m.0,016 di diametro, chiusa ad una estremità, porta una scala graduata; la parte superiore, di m.0,180 di lunghezza sopra m.0,028 di diametro, serve da imbuto ed è turata da un turacciolo di vetro. La fecula pura e secca

si combina con una certa quantità d'acqua per dare una specie d'idrato che occupa un volume costante. Così gr.10 di fecula secca, cosparsa d'acqua occupa dopo un certo tempo di riposo, un volume di cc.17,567; è questo il punto di partenza della graduazione dell'apparecchio. Si misura un volume di cc.17,567 nel tubo inferiore, e si divide questo volume in 100 parti eguali.

Si pesano gr.10 di fecula a saggiare, si introducono nel tubo con dell'acqua, si agita e si lascia riposare.

Dopo il riposo si leggono le divisioni occupate dalla fecula idrata, che se sono p. e. 76, la fecula è il titolo di 76 centesimi, cioè a dire che contiene 24 % d'acqua.

Se la fecula è avariata o falsificata il deposito non si fa regolarmente, e se l'apparecchio non può servire a valutare l'acqua, indicherà almeno che il prodotto è impuro o alterato. *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1873.

L. Vignon — *Del potere rotatorio della mannite*, p. 532 536.

La maggior parte dei derivati della mannite deviano il piano di polarizzazione; ciò non pertanto la mannite è sembrata sinora completamente inattiva. Però siccome tutti i corpi inattivi danno origine, nelle stesse condizioni, a derivati inattivi, si è ammesso per la mannite un potere rotatorio debolissimo e difficile a misurare.

L'autore scartò l'idea di determinare direttamente questo potere rotatorio, sì perchè Bouchardat avea già fatte delle esperienze su questa via, come per la impossibilità di togliere alla mannite una traccia di zucchero che sempre contiene, e che rende incerti i risultati delle determinazioni.

L'autore ciònonpertanto è arrivato a mettere in evidenza il potere rotatorio della mannite, aggiungendo ad una soluzione satura di questo corpo, acido borico, che, come si sia, aumenta il potere rotatorio dell'acido tartrico e dell'acido malico. La soluzione satura di mannite ed acido borico, esaminata in tubi di 200mm., mostrava una deviazione di 5 divisioni a destra, e l'acido borico non si era combinato con la mannite, come l'autore potè constatare. Il borace aumenta anche dippiù, il potere rotatorio della mannite, cioè di 20 divisioni a destra, ed inoltre non aumenta sensibilmente quello dello zucchero.

E. Mulder — *Azione dell'ammoniaca sulla bromacetilurea*, p. 538-539.

Facendo agire a 100° l'ammoniaca alcoolica sulla bromacetilurea, si deposita un prodotto incoloro che cede la diglicolamidodiuramide all'acido cloridrico.

Dopo una digestione prolungata con acido cloridrico, il prodotto fu disciolto nell'acqua bollente, la quale lasciò depositare pel raffreddamento piccoli aghi della formola:

$$(AzH_2.CO.AzH.CO.CH_2)_3Az.H_2O$$

del quale l'autore non ha ancora investigato la costituzione per sapere se è la triglicolamidotriuramide o un idrato di ammonio.

L'ammoniaca acquosa non dà gli stessi prodotti, ma in ogni caso in essi non si trovano nè idantoina nè acido idantoico.

Deutsche chemische Gesellschaft t. VI, p. 1015.

Armstrong e Field — *Sopra alcuni derivati del cresol dal catrame del carbon fossile*, p. 556-557.

Dal cresol bruto bollente da 190 a 205°, per l'azione dell'acido solforico e poscia del carbonato potassico, gli autori hanno ottenuto tre cresilsolfiti di potassio, dei quali il meno solubile contiene $2H_2O$ di cristallizzazione e sembra identico all'αcresilsolfito potassico di Engelhardt e Latschinoff, e degli altri due uno contiene una molecola d'acqua e l'altro è anidro.

Questi tre sali forniscono per l'azione dell'acido nitrico o del nitrato potassico ed acido solforico, i derivati dinitrati, che per l'azione del bromo danno i bromo- e dibromonitrocresilsolfiti. *Deutsche chemische Geselschaft* t. VI p. 973.

J. H. Gladstone — *Sulle proprietà ottiche dei cimeni di diverse provenienze*, p. 562.

L'autore ha esaminato le proprietà ottiche degli stessi cimeni studiati da Wright. (Gazz. chim. t. III, p. 455).

Hanno tutti lo stesso indice di rifrazione, che per A è stato trovato 1,4706—1,4852; il potere refrangente specifico medio è 0,5599; il potere dispersivo 0,0405 e l'equivalente di rifrazione 75,0 mentre quello calcolato (C=5, H=1,3) è 68,2.

Chemical News, t. XXVII, p. 317.

W. Gibbs — *Sopra nuovi sali d'alcaloidi*, p. 567.

L'autore ha trovato che gli alcaloidi naturali formano una serie numerosa di sali doppi con gli acidi fosforico ed arsenico e i metalli della serie magnesica, e che questi sali appartengono al tipo fosfato ammoniaco magnesiaco.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI p. 834.

L. Mayer e C. R. A. Wright — *Sopra alcuni prodotti d' ossidazione e decomposizione della morfina*, p. 567-568.

Scaldando una soluzione di cloridrato d'apomorfina con un eccesso di potassa la base dapprima si precipita, si ridiscioglie e la soluzione diventa bruna all' aria; da questo liquido si può separare una sostanza bleu della composizione $C_{40}H_{34}Az_{2}O_{7}$ che non forma sali nè colle basi nè cogli acidi.

La diapomorfina e la desossimorfina danno egualmente questo prodotto bleu per l'azione degli alcali ma non i derivati monomorfinici o tetramorfinici. I primi forniscono metilammina e piridina, gli ultimi metilammina ma non piridina.

Gli autori hanno inoltre esaminato alcuni prodotti colorati ottenuti per l' azione dell'acido nitrico e del nitrato d'argento sulla codeina e sulla morfina.

Chemical News t. XXVII, p. 317.

Sul ferro cilindrato a freddo, p. 568-569.

La casa Jones e Laughlins di Pittsbourg (America) fabbrica sbarre di ferro, cilindri o lastre laminando a freddo, poichè il ferro così lavorato acquista molto in resistenza ed elasticità. *Dingler' s polytechnisches Journal*, t. CCIX, p. 414.

Luto per le storte a gas, p. 569.

Si è raccomandato recentemente un luto formato di grafite argilla e borace, e un altro composto di 5 p. in volume di vetro pesto, 5 p. di cemento e una di borace in polvere.

Per turare le fessure alla parte inferiore delle storte a gas, o per rendere la solidità alle parti deboli, basta spandervi questo miscuglio, e per le parti in cui quest'applicazione non è possibile, si mescola con dell'argilla e si applica nella maniera ordinaria. Dopo mezz'ora di riscaldamento il mastice fuso riempie completamente le fessure. *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCX, p. 80.

Impiego in tintoria dell'ossido di ferro dializzato, p. 570.

Si introduce nel dializzatore una soluzione di cloruro ferrico, e quando la totalità dell'acido è passata nel liquido esterno, si ha nel dializzatore idrato di ferro in soluzione. Questa soluzione cede facilmente l' ossido alla fibra della seta, ed essa è molto più attiva dei mordenti ordinarii di ferro, poichè l'affinità della fibra per l'ossido di ferro, non è contrastata da quella dell'acido.

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCIX, p. 464.

G. ed M. Häinisch — *Preparazione del filo di lino per la tintura in nero d'anilina*, p. 571.

Si mette per 10 minuti il filo di lino, alternativamente nei bagni seguenti:

1° Soluzione di 1 parte di tannino in 500 p. d'acqua.

2° Soluzione di 1 p. di glicerina in 32 p. d'acqua, alla quale si aggiunge bianco d'uovo. Per le gradazioni delicate si usa il solo secondo bagno.

Reimann's Faerberzeitung 1873 n. 27.

J. Loewe — *Sui principi contenuti nel cacciù e nel sommacco*, p. 571-572.

Tutto le varietà di cacciù contengono una piccola quantità di quercetina che si può

estrarre con etere dalla soluzione acquosa; il sommacco la contiene pure, ma in quantità minore, e per estrarla bisogna spossare la scorza con alcool e riprendere il residuo con acqua bollente. I cristalli di quercetina ottenuti dal sommacco differiscono dalla quercetina ordinaria perchè sono meno solubili di essa nell' acqua bollente. Il sommacco di Sicilia ne contiene una maggior quantità.

Il tannino del sommacco sembra essere identico col tannino delle noci di galle; siccome il rendimento è sensibilmente lo stesso, ne segue che il sommacco di Sicilia deve essere preferito per la preparazione del tannino. All'uopo l'autore propone di spossare il sommacco con acqua e di agitare la soluzione con etere acetico, il quale trasporta il tannino. *Zeitschrift für analitische Chemie*, t. XII, p. 127.

M. FILETI.

Berichte der deutschen chemishen Gesellschaft

t. VI, 1873, dal N. 17 al N. 20

---

349. **A. Theegarten** — *Sul clorobromoacetone*, p. 1276.

Teoreticamente sono possibili due dicloroacetoni isomeri delle formole seguenti:

1) $CH_3CO\ CHCl_2$ 2) $CH_2Cl\ CO\ CH_2Cl$

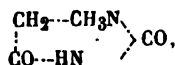
che sono infatti conosciuti e dei quali uno si forma per l'azione del cloro sull' acetone, l'altro per l'ossidazione della dicloridrina. Però non erano conosciuti ancora degli acetoni bisostituiti contenenti due corpi alogeni diversi; l' autore ha ottenuto uno di tali composti per ossidazione della clorobromidrina di Reboul, operando col bicromato potassico nelle condizioni indicate da Markownikoff per la dicloridrina.

Il clorobromoacetone $CH_2Br.CO.CH_2Cl$ che ne deriva è un composto ben cristallizzato, di odore irritante, poco solubile nell'acqua, solubile nell'alcool e l'etere; si fonde a 34-35°,5 e bolle a 177-180°. Si combina col bisolfito sodico.

350. **H. Huppert** — *Studj sugli acidi uramidici*, p. 1278.

Salkowski nella sua nota sulla sintesi dell'acido taurocarbamico, aveva accennato la possibilità di ottenere con lo stesso metodo dalla sarcosina il composto $C_4H_8N_2O_3$ che Schultzen ha trovato nell' urina di un cane dopo l' ingestione della sarcosina. Questo composto sarebbe l'acido metilidantoico o metiluramidoacetico.

Ora l'autore ha tentato da lungo tempo di compiere la sintesi di questo corpo fondendo la sarcosina con l'urea; ma ha ottenuto così la metilidantoina, che contiene H_2O in meno:

$$\begin{matrix} CH_2\text{--}CH_3N \\ | \\ CO\text{--}HN \end{matrix} \Big> CO,$$

e che si forma pure per la ebollizione della creatinina con la barite.

Ai composti, analoghi all'idantoina, ottenuti per l'azione dell'urea o dell'acido cianico sugli acidi amidati, l'autore ne aggiunge un' altro ottenuto dal suo preparatore Franz fondendo la leucina con l'urea. Questo composto cristallizza in aghi ed è probabilmente l'acido uramidocaproico.

351. **O. Hesse** — *Sull'acido santonico*, p. 1280.

Heldt ha mostrato che la santonina si combina alle basi e si separa nuovamente

per aggiungimento di un acido, e perciò Gerhardt la ha chiamato acido santonico. Pare però che la santonina sia un'anidride ed il vero acido santonico può infatti ottenersi neutralizzando la soluzione di santonato sodico (santonito, secondo Cannizzaro e Sestini) con l'acido cloridrico ed agitando subito con etere il liquido lattoso che scioglie l'acido santonico e l'abbandona in cristalli granulosi:

L'acido santonico $C_{15}H_{20}O_4$ é un poco solubile nell'acqua calda e cristallizza pe raffreddamento della soluzione; dall'alcool si depone in cristalli rombici bianchi, che non ingialliscono alla luce; si scioglie nel cloroformio, ma meno della santonina: a 120° si scinde in santonina ed acqua: la stessa trasformazione si ottiene aggiungendo acido solforico alla sua soluzione acquosa.

Risulta quindi che la santonina fissando gli elementi dell'acqua si trasforma in un acido poco stabile; ma se però si fanno agire gli alcali a caldo, vi ha contemporaneamente una trasformazione molecolare e si forma l'acido santonico di Cannizzaro e Sestini che non rigenera più la santonina.

352. **H. Landolt** — *Risposta alle osservazioni di Oudemans jun. sul potere rotatorio molecolare dell'acido tartrico e dei suoi sali,* p. 1282.

353. **H. Toppeiner** — *Comunicazione preliminare sull'acido colico,* p. 1285.

L'autore ha cominciato le sue ricerche sull'acido colico dalla preparazione dell'etere etilico già ottenuto da Hoppe-Seyler; in principio seguì precisamente le indicazioni di questo chimico ma non riescì ad avere un composto cristallizzato.

Il seguente processo riesce vantaggioso. La soluzione alcoolica dell'acido colico, saturata con HCl, si fa bollire per 3 o 4 ore, quindi si aggiunge acqua che precipita l'etere, poi si aggiunge del carbonato sodico; dopo poco tempo l'etere cristallizza e si raccoglie sopra un filtro; allora si scioglie nell'alcool e si precipita la soluzione con molta acqua; l'etere così ottenuto si presenta in cristalli bianchi che godono delle proprietà attribuitegli da Hopp-Seyler.

Oltre a questo etere etilico, per l'azione dell'acido cloridrico sulla soluzione alcoolica dell'acido colico, si forma un secondo composto che costituisce una massa gialla.

L'autore ha pure esaminato i prodotti dell'ossidazione dell'acido colico con bicromato potassico ed acido solforico. Oltre alla formazione dell'acido acetico ha egli osservato in questa reazione quella di due altri acidi cristallizzati; uno che sembra un acido grasso e si fonde a 51,5-53°; l'altro che scaldato a 250° resta ancora inalterato e cristallizza dall'alcool in aghi.

354. **A. Werkow** — *Cloroplatinato di berillio,* p. 1288.

Si ottiene questo sale mischiando soluzioni concentratissime di cloruro di glucinio e cloruro platinico e svaporando lentamente sopra l'acido solforico; si presenta in bei cristalli più o meno colorati in giallo bruno, e deliquescenti; questi cristalli contengono $8H_2O$: a 100° perdono metà di quest'acqua; sopra 150° perdonono il resto eliminandosi contemporaneamente dell'acido cloridrico.

J. Kumpf ne ha fatto l'esame cristallografico ed ha trovato che appartengono al sistema tetragonale.

355. **E. Brackebusch** — *Derivati della glicerina,* p. 1289.

L'autore ha trattato la tribromidrina derivata dal joduro di allile col nitrato di argento. A freddo la reazione è quasi nulla, però se si scalda si producono vapori abbondanti e distillando il termometro s'innalza rapidamente sino verso 200°. Il liquido distillato di un odore etereo e nitroso, è formato di due strati; di cui il superiore sembra un etere nitrato, mentre l'inferiore è oleaginoso e costituisce il derivato trinitrato del glicerile: il sodio agisce su questo derivato dando un prodotto bruno; la potassa alcoolica ne separa una polvere bianca che sembra il derivato tripotassico del trinitroglicerile: ridotto con il ferro e l'acido acetico fornisce la glicerilitriamide che distilla in goccette oleose di odore sgradevole, e il cui cloridrato forma croste cristalline bianche e il cloroplatinato degli ottaedri.

336. **E. Priwoznik** — *Formazione di solfuri metallici coi solfuri d' ammonio e degli alcali,* p. 1291.

357 **J. A. Groshans** — *Sulla natura degli elementi,* p. 1293.

358. **H. Vogel** — *Sulla sensibilità alla luce del bromuro di argento per i raggi considerati come chimicamente inattivi,* p. 1302.

É noto che alcuni colori, come il rosso, il giallo, il verde, non agiscono fotograficamente. Ne risulta che le tinte deboli del giallo danno sovente delle immagini oscure, mentre che il bleu, anche carico, dà luogo ad immagini chiare. Quando si fotografa lo spettro solare l' attività chimica si manifesta energicamente al di là del violetto, e non sorpassa nello spettro visibile la stria E nel verde (Schultz-Sellak).

Esperienze recenti dell'autore mostrano che col bromuro dargento l' impressione chimica dello spettro si estende molto più lungi e può anche, sotto certe influenze, manifestarsi sin verso il rosso. Delle lastre secche al bromuro d'argento, preparate in Inghilterra con un processo tenuto segreto, hanno presentato la singolare particolarità di essere impressionate più vivamente nel verde, verso la stria E, che in quella F nel bleu chiaro. Questo fatto, che è contrario a quanto si sa sull'attività chimica delle radiazioni dello spettro, ha condotto l'autore a fare una serie di esperienze sulla sensibilità del bromuro d'argenio. Queste esperienze sono state fatte col bromuro d'argento umido, cioè ancora impregnato di nitrato, e col bromuro lavato e secco.

Il bromuro secco manifesta una sensibità molto più estesa di quello umido. Mentre l'ultimo è impressionabile sin verso al giallo, fra le linee D ed E, quello secco è impressionato sino al di là di D, ossia sino all'arancio. Per il bromuro il massimo di sensibilità si trova fra G ed F (indaco e bleu); il bromuro secco mostra sotto questo riguardo una sensibilità più debole, ma che diminuisce molto meno bruscamente. Così il bromuro d' argento secco è più sensibile per le radiazioni di debole refrangibilità, ed il bromuro umido per le radiazioni bleu più refrangibili dello spettro visibile.

Nelle lamine al bromuro d'argento di provenienza inglese, si osserva una diminizione di sensibilità dal violetto al bleu ed un aumento dal bleu al verde ; è probabile ch'esse racchiudano una sostanza che assorbe in verde in maggior quantità che il bleu. Se infatti si toglie con l' alcool lo strato giallo che ricopre queste lamine. questo aumento dal bleu al verde non si manifesta più.

L'autore ha tentato d'impregnare il bromuro di argento d'una sostanza assorbente il giallo, e che avesse potuto fissare il bromo messo in libertà: a questo scopo, ha aggiunto al collodio bromurato una soluzione alcoolica di corallina. Le lamine secche preparate con questo collodio erano impressionate nell' indaco; la loro sensibilità andava diminuendo nel bleu chiaro; ma era debole in F per aumentare verso il giallo ove era quasi così pronunziata che nell'indaco. Si hanno quindi delle lamine sensibili per i raggi gialli.

Sostituendo la corallina col verde di anilina che assorbe energicamente i raggi rossi si hanno delle lamine che sono sensibili anche pel rosso.

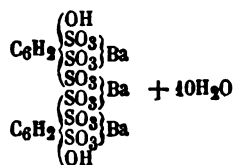
Risulta da queste esperienze che si possono ottenere col bromuro d'argento delle lamine sensibili per tale o tal altro colore, associandovi una sostanza capace di assorbire questo colore. Forse si arriverà a fotografare anche il rosso estremo.

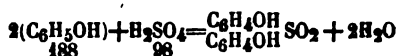
La seguente esperienza mostra quale può essere l'importanza pratica di questi fatti. Si è presa l'imagine di una striscia bleu sopra un fondo giallo. Colle lamine ordinarie al joduro di argento si ottiene bianco sopra nero. Col bromuro d'argento alla corallina che è impressionabile egualmente pel bleu ed il giallo, non si ottiene nulla; ma collocando innanzi l'obbiettivo un vetro giallo, per assorbire il bianco, si ottiene dopo una esposizione sufficiente una striscia oscura su fondo chiaro.

359. **J. Annaheim** — *Sull'acido fenoltrisolforico e sopra alcuni nuovi derivati dell'ossisolfobenzide,* p. 1306.

Scaldando per 1-2 ore a 180-190° gr. 50 di ossisolfobenzide con gr. 150 di acido

solforico fumante, trattando quindi con acqua e neutralizzando con carbonato baritico, si ottiene un sale pochissimo solubile, in cristalli splendenti che ha la composizione del fenoltrisolfato baritico:

$$\begin{matrix} C_6H_2\left\{\begin{matrix} OH \\ SO_3 \\ SO_3 \end{matrix}\right\}Ba \\ \left\{\begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix}\right\}Ba \\ C_6H_2\left\{\begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \\ OH \end{matrix}\right\}Ba \end{matrix} + 10H_2O$$

L'autore ha pure esaminato alcuni derivati dell'ossisolfobenzide. Il miglior modo di preparare questo corpo consiste nel mischiare fenol puro con acido solforico fumante nel rapporto dell'equazione:

$$\underset{188}{2(C_6H_5OH)} + \underset{98}{H_2SO_4} = \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} SO_2 + 2H_2O$$

e scaldare per 3-4 ore a 180°-190° al bagno d' olio: dopo il raffreddamento l' intiera massa si rapprende in cristalli di ossisolfobenzide. Così si ottiene in ossisolfobenzide il 63,5 p % della quantità del fenol adoperato.

I nuovi derivati dall'autore ottenuti sono i seguenti:

1. *Tetracloroossisolfobenzide* $\begin{matrix} C_6H_2Cl_2OH \\ C_6H_2Cl_2OH \end{matrix} SO_2$ ottenuto per l' azione dell' acido cloridrico e il clorato potossico; contemporaneamente si formano diversi derivati chinonici, fra i quali il tetraclorochinone.

2. *Tetrabromoossisolfobenzide*. Si ottiene per l'azione del bromo sopra l'ossisolfobenzide.

3. *Tetrajodoossisolfobenzide*. Si ottiene per l'azione del jodio e dell'ossido di mercurio sull'ossisolfobenzide in soluzione alcoolica.

Trattando poi il solfoossibenzide con potassa alcoolica e joduro di metile, etile ed amile si formano:

4. *Metilsolfossibenzide* (identico al solfoanisolide):

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix}\right\} SO_2;$$

5. *Etilossisolfobenzide*:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4OC_2H_5 \\ C_6H_4OC_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2;$$

6. *Amilossisolfobenzide*:

$$\begin{matrix} C_6H_4OC_5H_{11} \\ C_6H_4OC_5H_{11} \end{matrix} SO_2.$$

Questi composti che sono stupendamente cristallizzati danno per l'azione del bromo e dell'acido nitrico fumante:

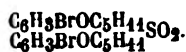
7. *Bibromometilossisolfobenzide:*

$$\begin{matrix} C_6H_3BrOCH_3 \\ C_6H_3BrOCH_3 \end{matrix} SO_2;$$

8. *Bibromoetilossisolfobenzide:*

$$\begin{matrix} C_6H_3BrOC_2H_5 \\ C_6H_3BrOC_2H_5 \end{matrix} SO_2.$$

9. *Bibromoamilossisolfobenzide:*

$$\begin{matrix} C_6H_3BrOC_5H_{11} \\ C_6H_3BrOC_5H_{11} \end{matrix} SO_2.$$

10. *Dinitrometilossisolfobenzide:*

$$\begin{matrix} C_6H_3NO_2OCH_3 \\ C_6H_3NO_2OCH_3 \end{matrix} SO_2;$$

11. *Dinitroetilossisolfobenzide:*

$$\begin{matrix} C_6H_3NO_2OC_2H_5 \\ C_6H_3NO2OC_2H_5 \end{matrix} SO_2;$$

12. *Dinitroamilossisolfobenzide:*

$$\begin{matrix} C_6H_3NO_2OC_5H_{11} \\ C_6H_3NO_2OC_5H_{11} \end{matrix} SO_2;$$

I nitrocomposti trattati con joduro di fosforo ed acqua si riducono e forniscono i seguenti amidoderivati:

13. *Diamidometilossisolfobenzide:*

$$\begin{matrix} C_6H_3NH_2OCH_3 \\ C_6H_3NH_2OCH_3 \end{matrix} SO_2;$$

14. *Diamidoetilossisolfobenzide:*

$$\begin{matrix} C_6H_3NH_2OC_2H_5 \\ C_6H_3NH_2OC_2H_5 \end{matrix} SO_2;$$

15. *Diamidoamilossisolfobenzide:*

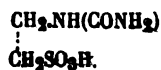
$$\begin{matrix} C_6H_3NH_2OC_5H_{11} \\ C_6H_3NH_2OC_5H_{11} \end{matrix} SO_2;$$

Tutti questi composti sono cristallizzabili e tutti senza eccezione sono stati analizzati.

360. **G. Krell** — *Determinazione dell'alcool metilico nello spirito di legno commerciale,* p. 1310.

361. **E. Salkowscki** — *Correzione,* p. 1312.

La formola precedentemente data dall' autore per l' acido taurocarbamico o forse meglio uramidoisetionico, deve essere mutata nella seguente:

$$\begin{matrix} CH_2.NH(CONH_2) \\ | \\ CH_2SO_3H. \end{matrix}$$

362. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 13 novembre 1873*, p. 1313.

363. *Patenti per la Francia*, p. 1316.

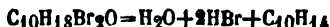
364. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 12 novembre*, p. 1319.

D. Howard: *Sulle proprietà ottiche di alcune modificazioni degli alcaloidi della cincona.*

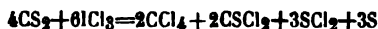
Wright. *Sull'essenza di wermuth e di limone.*

L'essenza di wermuth col cloruro di zinco perde acqua e dà cimene e resina; con PCl_5 dà due corpi, uno bollente a 176° che sembra cimene e l'altro bollente a 235° che sembra identico al tiocimol ottenuto da Flesch.

Per l'essenza di limone l'autore trovò che il costituente principale ha la composizione $C_{10}H_{18}O$, che perdendo acqua non dà cimene ma un'altra sostanza. Se però si combina col bromo e si distilla il prodotto bromurato si ottiene del cimene per la seguente equazione:

$$C_{10}H_{18}Br_2O = H_2O + 2HBr + C_{10}H_{14}$$

W. F. Doukin. *Nuovo processo per determinare i nitrati nell'acqua potabile.* Su questa memoria fanno osservazioni Frankland e W. Thorpe.

J. B. Hannay ha osservazione che fra il tricloruro di jodio e il solfuro di carbone ha luogo la reazione indicata dall'equazione seguente:

$$4CS_2 + 6ICl_3 = 2CCl_4 + 2CSCl_2 + 3SCl_2 + 3S$$

365. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 1322.

366. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti giornali di chimica* (18 ottobr-15 novembre), p. 1324.

367. **J. Thomsen**—*Sull'influenza della temperatura nei fenomeni calorifici delle azioni chimiche*, p. 1330.

368. **H. Vogel** — *La lanterna magica impiegata nelle lezioni per esperienze fisico chimiche*, p. 1345.

369. **E. Luck** — *Determinazione dell'antracene*, p. 1347.

L'autore per dosare la quantità di antracene nell'antracene greggio si fonda sulla sua trasformazione in antrachinone. Egli si è prima accertato che l'antracene puro sciolto nell'acido acetico fornisce il 99,42 p % della quantità teorica d'antrachinone quando lo si tratta con 3 o 4 volte il suo peso di acido cromico, ed inoltre che l'antrachinone non è ulteriormente ossidato dall'acido cromico e che gl'idrocarburi che lo accompagnano forniscono degli acidi o dei corpi solubili negli alcali che possono facilmente separarsi dall'antrachinone.

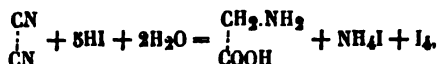
Si scioglie all'ebollizione gr.1 di antracene da esaminarsi in cc.45 d'acido acetico cristallizzabile, si filtra se è necessario, e poi si aggiunge poco a poco, mantenendo il liquido in ebollizione, gr.10 di acido cromico sciolto in cc.5 di acqua e cc.5 di acido acetico. Si fa bollire sino a che il liquido abbia assunto un colore giallo verde persistente, e dopo il raffreddamento si aggiunge poco a poco gr. 150 di acqua, si filtra dopo alcune ore, si lava l'antrachinone sul filtro con acqua, quindi con potassa e poscia nuovamente con acqua, si secca a 100° e si pesa.

La quantità di liquido impiegata ritiene in soluzione 1 decigrammo di antrachinone, che bisogna perciò aggiungere a quello trovato.

370. **V. von Richter** — *Sopra le reazioni col formiato sodico*, p. 1344.

371. **A. Emmerling** — *Una nuova sintesi della glicocolla*, p. 1351.

Questa sintesi è stata operata facendo agire il cianogeno sull'acido jodidrico concentrato e bollente, secondo l'equazione:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 5HI + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4I + I_4.$$

Si dirige del cianogeno gassosso nell' acido jodidrico della densità di 1,96 tenuto in ebollizione in una piccola storta adattata ad un refrigerante ascendente.

Dopo alcune ore si espelle l'ecesso di acido, si scioglie il residuo nell'acqua e si fa bollire con ossido di piombo fino ad eliminazione di tutta l'ammoniaca.

La soluzione acquosa, privata dal piombo, trattata con idrato di rame, dà del glicolato ramico $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$ in belli aghi azzurri.

372. **J. A. Groshans** — *Sulla natura degli elementi*, p. 1354.

373. **L. Schad** — *Preparazione della metatoluidina dall' anilina commerciale*, p. 1361.

Il metodo che propone l'autore per separare la metatoluidina contenuta nelle aniline grezze, è fondato sulla poca solubilità del suo azotato, relativamente alla solubilità degli azotati di anilina e di paratoluidina, e quindi sulla stessa differenza di solubilità nei loro cloridrati.

Si tratta l'anilina grezza con acido nitrico della densità di 1,2; si fa raffreddare agitando, si raccoglie la parte cristallizzata e si spreme fortemente. Si scioglie nella quantità di acqua necessaria per avere una soluzione che abbia all' ebollizione la densità di 1,1 e si fa raffreddare nuovamente. Si ripete la stessa operazione per altre due volte facendo prima una soluzione della densità di 1,075 e poi una della densità di 1,05.

Il sale ottenuto dopo quest'ultima operazione dà per l'azione della potassa un olio che non contiene più che alcaloidi superiori, di cui lo si sbarazza trattandolo con acido cloridrico al 20 p. 0/0. Il cloridrato ottenuto si priva delle sue acque madri, e poi si fa cristallizzare una o due volte dall'acqua bollente. La base che allora se ne separa bolle a 197° ed è metatoluidina, perfettamente esente da anilina e da paratoluidina.

374. **W. Ramsay** — *Notizia preliminare*, p. 1362.

J. V. Janowski ha recentemente mostrato che per l' azione dell'idrogeno arsenicale sul cloruro di fosforo si forma il fosfuro di arsenico PAs. Nel laboratorio dell'autore già da un certo tempo il signor R. W. E. Macivor ha ottenuto il composto antimonico analogo. Esso è una polvere rossa insolubile nella benzina, l'etere ed il solfuro di carbonio della composizione SbP.

375. **N. Ley** — *Studj sulle proprietà ottiche di alcuni composti pentacarbonici*, p. 1372.

376. **E. Baumann** — *Sull'addizione della cianamide*, p. 1371.

L'alanina si combina alla cianamide per fornire un isomero della creatina che l'autore aveva chiamato alacreatina, e che Salkowscki, che ha ottenuto contemporaneamente, ha invece detto isocreatina. L'autore ha continuato lo studio di questo composto ed ha esaminato altri derivati simili.

Alacreatinina. Si forma come la creatinina per l'azione degli acidi sull' alacreatina: si presenta in lunghi prismi simili a quelli dell' urea contenenti una molecola d'acqua che perdono facilmente a 100°.

La sua soluzione alcoolica mischiata con una soluzione pure alcoolica di cloruro di zinco, dà un precipitato cristallino della composizione $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$. Questo sale cristallizza dall'acqua in laminette madreperlacee, anidride, solubili in 23 p. d'aqua a 20° e quasi insolubili nell'alcool freddo.

L'alacreatina bollita con acqua di barite si scinde in urea, o acido carbonico ed ammonico, e alanina.

La sua soluzione, fatta digerire con l'ossido di mercurio precipitato, fornisce una base cristallizzata che dà un cloroplatinato della composizione di quello di guanidina.

Esperienze con le cianamidi sostituite. L' autore ha tentato di ottenere un nuovo isomero della creatina, unendo la metilcianamide alla glicocolla; ma per la facile polimerizzazione della metilcianamide la esperienza non riesce.

Azione degli acidi sulla cianamide. Cloëz e Cannizzaro hanno mostrato che una piccola quantità di acido nitrico trasforma la cianamide in urea.

L'acido solforico concentrato reagisce energicamente sulla cianamide; se è diluito col suo volume di acqua il miscuglio entra in ebollizione, e se la cianamide era in eccesso, si separa pel raffreddamento un precipitato amorfo bianco della composizione dell'ammelide:

$$6CH_2N_2+3H_2O+3H_2SO_4=C_6H_9N_9O_3+3(NH_4.HSO_4).$$

Ma se l'acido solforico è in eccesso la cianamide si trasforma in urea accompagnata sempre di dicianamide. L'acido solforico al 5 p % agisce egualmente, ma con maggior lentezza e formando a quanto pare più dicianamide. L' acido fosforico agisce come il solforico. L'acido cloridrico agisce più difficilmente, formando principalmente della dicianamide,

Gli alcali determinano tutti la trasformazione della cianamide in dicianamide; se sono concentrati e caldi determinano la completa decomposizione della cianamide.

Facendo passare una corrente d'idrogeno solforato secco in una soluzione di cianamide nell'etere anidro, si separano a poco a poco dei cristalli fusibili a 151° che sono della solfurea.

Desolfurazione della solfurea. Secondo Reynold la solfurea dà dell'urea per la desolfurazione, ed Hofmann ha mostrato che si forma contemporaneamente della dicianamide. L'autore operando a freddo, con ossido di mercurio precipitato e ben privo di alcali, ha ottenuto della cianamide.

377. **F. Baumstark** — *Acido colico e composti proteici*, p. 1377.

378. **F. Wreden** — *Sull' esaidroisoxilene*, p. 1379.

Questo idrocarburo si forma, come l'autore aveva già indicato per l'azione dell'acido jodidrico in presenza del fosforo rosso sull' isoxilene ad una temperatura di 240° per 48 ore, ed è identico a quello ottenuto per l'azione dell'acido jodidrico sulla canfora. Esso è inalterabile all'aria, e ciò lo distingue dal tetraidroisoxilene; bolle a 115-120°; non si combina all'acido solforico.

379. **R. Gerstl**—*La chimica alla 43 riunione dell'associazione Britannica in Bradford*, (fine), p. 1382.

380. **W. Flight, A. Meyer, Michaelis e Oppenheim** — *La chimica alla 46ª riunione de' Naturalisti e Medici tedeschi in Wisbaden*, p. 1387.

H. F. Weber: *Calorico specifico della grafite, diamante e del carbonio nei suoi composti.* A complemento alla sua determinazione del calorico specifico del carbonio fra 0 e 100° l'autore ha ora determinato il calorico specifico della grafite e del diamante nei limiti compresi da 0° e 300°; trascurando i valori intermedj i risultati ottenuti sono i seguenti:

	0°	300°
Grafite	0,17	0,35
Diamante	0,10	0,28

Le curve, che rappresentano l'aumento del calorico specifico con la temperatura, si avvicinavano coll'innalzarsi della temperatura, e poi coincidono. Esse s'innalzano così fortemente che non restano molto lontane dal valore limite 0,52 che corrisponde al calore atomico 6.

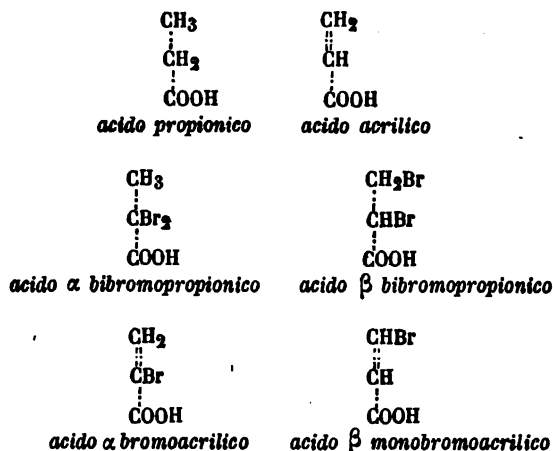
Da ciò dovrebbe seguire, che l'atomo del carbonio ad alta temperatura si scompone in valori più piccoli.

Weber ha pure cercato di esaminare in quale stato si trovi il carbonio nella sua anidride. Regnault per il calorico specifico dell'anidride carbonica ha trovato i seguenti valori, chè Weber ha calcolato per volume costante:

	A volume costante	A pressione costante
fra — 28 e + 7°	0,1843	0,1380
+ 15° + 99°	0,2025	0,1565
+ 12° + 214°	0,2169	0,1813

Da questo calcolo segue che l'opinione di Regnault, della dipendenza (?) della pressione, è inesatta. Essendo ora conosciuto per l'ossigeno il valore corrispondente, si può dal calore specifico dell'acido carbonico, dedurne quello del carbone che contiene e si ottengono i seguenti numeri eguali a quello del diamante:

Carbonio nel CO_2		Diamante
— 10°	0,0935	0,0953
+ 57°	0,1692	0,1579
+ 158°,6	0,2512	0,2391

B. Tollens: *Due acidi bibromopropionici isomeri.* L'acido αbibromopropionico ottenuto da Friedel e Machuca è diverso dall'acido β ottenuto dal bromuro dell'alcool allilico, come ha mostrato un esame esatto dei sali e degli eteri fatto dal sig. Philippi; esso dà inoltre acido propionico, mentre quello β fornisce acido acrilico, se trattato con idrogeno nascente. Trattato con potassa perde HBr e dà origine ad acido bromoacrilico, il quale combinandosi nuovamente con HBr non fornisce più l'acido αbibromopropionico, ma il suo isomero; però i due acidi bromoacrilici sono anch'essi isomeri. Le seguenti formole spiegano queste relazioni:

Wagner che ha fatto insieme a Tollens alcune delle esperienze precedenti ha ot-

tenuto per ulteriore eliminazione di HBr, una sostanza gelatinosa, che chiama *acricolloidina*, della composizione $C_3H_4O_3$ o $C_3H_2O_2+H_2O$, ma che probabilmente ha una formola multipla.

Tollens e v. Grote facendo bollire lo *zucchero* con acido solforico diluito hanno ottenuto un acido sciropposo, il cui sale di zinco cristallizzato ha la composizione $C_5H_7O_3Zn$; anche il sale calcico e argentico di quest'acido sono cristallizzabili.

Tollens inoltre dall'esame dei composti dell'amido con la potassa o la soda ha cercato di trarne qualche cosa sulla grandezza molecolare di questa sostanza; e siccome ha trovato che questi composti contengono per una molecola di alcali 4 o 5 mol. di amido, crede poterne dedurre che l'amido deve contenere 24 o 30 atomi di carbonio.

Wibel si occupa di una nuova tromba aspirante.

Horsford fa una comunicazione sulla *riduzione dell'anidride carbonica in ossido per mezzo del fosfato di ferro*. Una soluzione eterea di clorofilla dall'acido cloridrico è separata in due strati uno bleu ed uno verde, dei quali il primo contiene ferro, calce e acido fosforico ossia i costituenti della vivianite. Lo zinco e l'acido solforoso distruggono il colore bleu.

Che qui la formazione della materia colorante delle foglie è ridotta (?) a tracce, è confermato da ciò, che il CO_2 col fosfato ferroso chiuso in un tubo è subito scomposto, e il sale di ferro si colora in bleu. Rompendo poi la punta del tubo sotto la potassa si osserva che $1/6$ circa dell'acido carbonico si è trasformato in ossido. Questa reazione avviene anche fuori il contatto della luce.

Graebe e Caro hanno fatto delle esperienze allo scopo di determinare la *costituzione della rosanilina*. Cominciarono dal riesaminare l'acido esente di azoto che si forma per l'azione dell'acido nitroso sulla rosanilina. Caro aveva assegnato ad esso la formola $C_{20}H_{16}O_3$, e H. Fresenius quella $C_{26}H_{18}O_{10}$; questa sostanza molto simile all'aurina, secondo le analisi degli autori corrisponde alla composizione di Caro. L'acido *leucorosolico* ottenuto da quest'acido rosolico per riduzione ha la composizione $C_{20}H_{18}O_3$ e deve considerarsi come un derivato triossidrilico, perchè si trasforma facilmente in un derivato triacetico $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$.

Quali relazioni passino fra l'acido rosolico e l'aurina non si conosce.

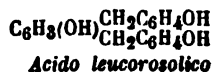
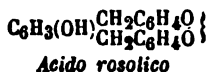
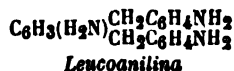
L'acido rosolico ha grande analogia colla rosanilina; come questa si combina all'acido cianidrico per formare il composto $C_{20}H_{16}O_3.CNH$; e trattato con l'anidride acetica dà pure un composto incoloro.

Scaldato con acqua a 200° dà un corpo in cristalli incolori forse identico a quello ottenuto da Liebermann dalla rosanilina. Gli autori danno le seguenti formole:

$$C_6H_3(H_2N)\begin{matrix}CH_2C_6H_4NH\\CH_2C_6H_4NH\end{matrix}\Big\} \qquad C_6H_3(H_2N)\begin{matrix}CH_2C_6H_4NH_2\\CH_2C_6H_4NH_2\end{matrix}$$

Rosanilina — *Leucoanilina*

$$C_6H_3(OH)\begin{matrix}CH_2C_6H_4O\\CH_2C_6H_4O\end{matrix}\Big\} \qquad C_6H_3(OH)\begin{matrix}CH_2C_6H_4OH\\CH_2C_6H_4OH\end{matrix}$$

Acido rosolico — *Acido leucorosolico*

Oppenheim e v. Czarnomsky hanno esaminato il prodotto dell'azione dell'*ossido di mercurio sulla benzamide* già studiato da Dessaigne. Esso ha la composizione $Hg(C_7H_5ONH_2)_2$.

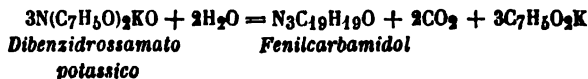
Lossen ha esaminato i *derivati amidati dell' idrossilammina*. L' autore nella sua prima memoria sui derivati benzolici dell'idrossilammina aveva lasciato in dubbio se all'acido benzidrossamico spettasse la formola $N\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\OH\end{matrix}$ o $N\begin{matrix}H\\H\\OC_7H_5O\end{matrix}$ e se all'acido

dibenzidrossamico spettasse quella $N\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\\OH\end{matrix}$ o pure $\begin{matrix}C_7H_5O\\NH\\OC_7H_5O\end{matrix}$. Le esperienze attuali stabiliscono quest'ultima formola per l'acido dibenzidrossamico.

L'acido dibenzidrossamico con l'acqua di barite si scinde in acido benzidrossamico ed in acido benzoico.

La scomposizione però del dibenzidrossamato potassico va in un senso tutto diverso e conduce ad una nuova classe di corpi che l'autore chiama *carboamidoli*. La scomposizione avviene nel modo indicato dall'equazione seguente:

$$3N(C_7H_5O)_2KO + 2H_2O = N_3C_{19}H_{19}O + 2CO_2 + 3C_7H_5O_2K$$

Dibenzidrossamato potassico — *Fenilcarbamidol*

Col cloruro di anisile e l' idrossilammina si formano gli acidi anisidrossamico e dianisidrossamico, che si comportano in modo simile ai corrispondenti derivati benzolici. Per l'azione del cloruro di anisile sull'acido benzidrossamico si forma un acido benzoilanisidrossamico $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO$, ed un isomero si forma per l'azione del cloruro di benzoile sull'acido anisidrossamico. Questi due acidi avrebbero dovuto essere identici se l'acido dibenzidrossamico e dianisidrossamico avessero corrisposto alle formole $N\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\\OH\end{matrix}$ e $N\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_8H_7O_2\\OH\end{matrix}$.

L'acido dal benzidrossamico e cloruro di anisile si decompone con la barite in acido anisico e benzidrossamico e con l'acqua, il suo sale potassico, dà acido anisico e carbonico e fenilcarbamidol; il suo isomero dà invece nel primo caso acido benzoico ed anisidrossamico, e nel secondo caso fornisce aniscarbamidol.

$$N_3C_{22}H_{25}O_4.$$

La formola dell'acido benzidrossamico resta ancora indecisa.

Il *fenilcarbamidol* è stato poi studiata dal signor Rotermund; è insolubile nell'acqua, si scioglie nell'alcool caldo e cristallizza in prismi fusibili sopra 200° e volatili senza scomposizione. Scaldato con HCl concentrato a 180° si scompone in CO_2 ed anilina assorbendo gli elementi dell'acqua:

$$N_3C_{19}H_{19}O + H_2O = CO_2 + 3NC_6H_7$$

C. Scheibler presenta due saggi dello *zucchero di gomma* (arabinoso) $C_6H_{12}O_6$ da lui recentemente descritto.

V. Meyer si occupa dell'azione del formiato sodico sugli acidi solfobenzoico e benzoico.

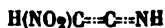
Wislicenus comunica che Conrad nel suo laboratorio scaldando il benzoato sodico fino a carbonizzazione ha ottenuto acidi tereftalico ed isoftalico.

Wislicenus: *Sull'acido etilenlattico.*

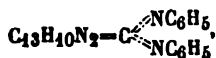
V. Meyer: *Azione dell'acido solforico sul nitroetane.* (V. Gazz. chim. t. IV, p. 147).

C. Wurster: *Sull'acido fulminico.* Quest'acido è generalmente considerato come nitroacetonitrile $H_2(NO_2)C{-}C{\equiv}N$ e si ammette che l' introduzione del gruppo NO_2 renda possibile la sostituzione metallica di 2H. Ora in tutti i derivati della serie grassa sin ora conosciuti, diventa sostituibile un solo atomo d'idrogeno in seguito all'intro-

duzione del gruppo NO_2. Si è perciò che l' autore crede più probabile che l' acido fulminico abbia la struttura seguente:

$$H(NO_2)C{=}C{=}NH$$

R. Boettger comunica delle esperienze di corso importanti sull'idrogeno e sull'ossigeno attivi.

Weith: *Sulla desolfurazione della difenilsolfurea.* Facendo agire l'ossido di mercurio sulla difenilsolfurea sciolta nella benzina, si forma difenilcianamide:

$$C_{13}H_{10}N_2 = C \begin{matrix} NC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{matrix},$$

la quale assorbendo dell'acqua si trasforma in difenilurea e si combina con H_2S producendo solfocarboanilide.

Si combina all'anilina e forma αtrifenilguanidina.

Th. Petersen: *Sul luogo chimico nei derivati della benzina.*

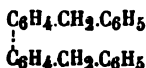
Fittig: *Sopra i chinoni.*

Himly: *Sopra una nuova tromba aspirante.*

P. Rasenack: *Sopra un idrocarburo dalla parte del catrame bollente ad alta temperatura.* È molto simile al crisene, ma ancor meno solubile; l'autore crede che sia col crisene nelle stesse relazioni del paraantracene con l'antracene.

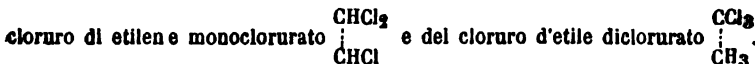
Michaelis mostra i *derivati del fosfofenilcloruro* ch'egli aveva già ottenuto.

Staedel si occupa della *riduzione del benzofenone.* Scaldando il benzofenone con limatura di zinco si ottengono tre idrocarburi $C_{13}H_{10}$ o $C_{26}H_{20}$ (tetrafeniletilene), $C_{13}H_{11}$ o $C_{26}H_{22}$ e $C_{13}H_{12}$ (difenilmetane). L'idrocarburo $C_{26}H_{22}$ avrà forse la struttura seguente:

$$\begin{matrix} C_6H_4.CH_2.C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_4.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$$

Blochmann riferisce sopra due analisi di gas.

Walter si occupa della *ragione meccanica della valenza variabile dell'azoto, del fosforo ecc.*

Baumann: *Sull'addizione della cinnamide.*

Staedel ha trovato che il cloruro di etilidene puro dà per l'azione del cloro del cloruro di etilene monoclorurato $\begin{matrix} CHCl_2 \\ \vdots \\ CHCl \end{matrix}$ e del cloruro d'etile diclorurato $\begin{matrix} CCl_3 \\ \vdots \\ CH_3 \end{matrix}$.

Gscheidlen mostra un apparecchio per mezzo del quale si possono mischiare delle soluzioni escludendo il contatto dell'aria.

Thudichum parla sulla *bilirubina.*

Heumann si occupa delle regolarità nei punti di fusione degli azoderivati clorurati della benzina.

Dopo ciò segue la relazione dei lavori di chimica agricola e di chimica mineralogica, pei quali rimandiamo il lettore al rapporto originale.

381. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 26 novembre 1873*, p. 1416.

382. *Patenti per la Francia*, p. 1420.

383 **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 28 novembre 1873*, p. 1423.

J. B. Hannay: *Sul coefficiente di dilatazione del solfuro di carbonio.*

Russel: *Azione dell'idrogeno sul nitrato di argento.*

Divers: *Sulle proprietà del nitrato ammonico saturo di ammoniaca.*

R. Apjohn: *Sul vanadio nelle meteoriti.*

Wright: *Sull'azione del cloruro di zinco sulla codeina.*

W. N. Hartley: *Sulle proprietà ottiche di un nuovo ossalato della formola* $\left.\begin{matrix}KCa\\Cr\end{matrix}\right\} 3C_2O_4.4H_2O$ ottenuto mischiando soluzioni diluite a caldo di ossalato cromico potassico bleu e cloruro calcico.

384. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 1426.

385. *Titoli delle memorie di chimica contenute nei giornali recenti* (15-29 *novembre*, p. 1429.

386. **J. Thomsen** — *Continuazione delle ricerche sopra alcuni mezzi di ossidazione e di riduzione*, p. 1434.

387. **E. Hepp** — *Sopra il composto della monocloraldeide colla benzina*, p. 1439.

Le esperienze di Bayer hanno fatto conoscere il difeniltricloroetane e il difenildicloroetane che derivano dalla combinazione del clorale e della bicloraldeide con la benzina; un composto simile con l'aldeide non si è potuto ottenere, cosa che meraviglia avuto riguardo alla facilità con cui la formaldeide si combina agli idrocarburi aromatici. L'autore ha ora esaminato il comportamento della monocloraldeide con la benzina.

A questo scopo ha impiegato dell'etere biclorurato che trattato con l'acido solforico fornisce secondo le esperienze concordi di Abelianz e di Jacobsen la monocloraldeide, ed infatti aggiungendo acido solforico al miscuglio di una molecola di etere biclorurato con 2 molecole di benzina, il liquido si intorbida ed agitando continuamente si svolge HCl e si colora fortemente; aggiungendo acqua dopo un giorno si separa un olio che non fu possibile di purificare al punto necessario per l'analisi ma che è certamente formato per la maggior parte dal composto cercato:

$$CH_2Cl{-}{-}{-}CH(C_6H_5)_2.$$

Estraendo quest'olio con l'etere e sottoponendolo alla distillazione dopo aver eliminato il solvente, si ottiene una considerevole quantità di stilbene.

388. **W. Markownikoff** — *Il terzo isomero dell'acido pirotartrico*, p. 1440.

Trattando il bromoisobutirato etilico (bollente a 157-160°) con cianuro potassico e quindi con potassa si ottiene un acido cristallizzato della composizione del pirotartrico; la sua formola di struttura dedotta dal modo di formazione è quella dell'acido dimetilmalonico:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}C(CO_2H)_2.$$

389. **M. Mueller** — *Sull'acido ossipropansolforico e sul composto dell'acroleina coi bisolfiti alcalini*, p. 1441.

La teoria fa prevedere la esistenza di 5 acidi ossipropansolforici $C_3H_6OH.SO_3H$, tre derivati dell'alcool propilico normale e due dall'isopropilico. L'autore ha fatto alcune esperienze dirette allo scopo di preparare questi cinque isomeri. Egli ha cominciato dallo studiare l'azione dell'anidride solforica sull'alcool propilico normale: ha ottenuto così un sale potassico che non cristallizza nè dalla soluzione acquosa, nè da quella alcoolica, ma che si può ottenere cristallizzato scaldandolo in tubi chiusi con alcool concentrato a 140°, e che ha precisamente la composizione dell'ossipropansolfato potassico.

Un altro sale, del tutto identico al precedente fu ottenuto dall'autore scaldando dell'alcool allilico con solfito acido di potassa.

L'autore inoltre ha trovato che il composto che l'acroleina forma col bisolfito sodico e dal quale non può più separarsi l'acroleina (Hübner e Geuther); questo sale bollito per molto tempo con ossido argento in soluzione ammoniacale si trasforma nel sale dell'acido solfopropionico, identico a quello ottenuto dal propionitrile e l'acido solforico fumante, mentrecchè ridotto con amalgama di sodio fornisce il sale dell'acido solfopropansolforico sopra descritto.

390. **A. C. Oudemans Jr** — *Risposta a Landolt*, p. 1447.

391. **G. Scheffer** — *Studj sull'oltremare*, p. 1450.

La produzione incompleta dell' oltremare dà origine ad un corpo giallo che successivamente si trasforma in un corpo rosso e violetto ed in un corpo azzurro che è l'oltremare, termine finale dell'operazione.

Le analisi seguenti danno la composizione del prodotto lavato, a queste differenti fasi dell'operazione.

	Giallo	Rosso	Azzurro	
Silice	49,55	46,35	49,38	50,64
Sodio	8,97	9,93	11,90	12,00
Allumina	22,13	23,30	20,35	20,95
Solfo totale	13,22	19,96	14,02	13,46
Solfo che resta libero dopo il trattamento con HCl	12,27	12,15	12,00	11,05

In questi numeri sono compresi la sabbia e l'argilla non attaccati, che ammontano in totale al 10 p %. Infine la quantità di solfato sodico contenuta nel prodotto grezzo è successivamente 28,83; 24,50; 17,95 e 19,32 p %.

L'oltremare azzurro contiene solfo libero che può togliersi per l' arrostimento e trattandolo col solfuro di carbonio: ciò non ha luogo coi prodotti giallo e rosso.

I diversi prodotti sopraesaminati racchiudono inoltre 0,2 p. % al più di calce e di potassio e una quantità d'ossido ferrico variabile fra 0,18 e 1,90 p. %.

'392. **A. Michaelis e C. Mathias** — *Sul solfoossitetracloruro*, p. 1452.

In una comunicazione precedente (Gazz. chim. t. III, p. 597) uno degli autori insieme a Schifferdecker aveva indicato che il composto sopracennato conservato per un certo tempo anche in tubi chiusi, si trasformava in un liquido. Esaminato questo liquido gli autori hanno ora trovato ch'esso è un miscuglio di cloruro di solforile e di tionile $SOCl_2+SO_2Cl_2=S_2O_3Cl_4$ che bolle costantemente a 73°

393. **J. V. Janovsky** — *Analisi di due minerali della Groenlandia*, p. 1453.

394. **J. V. Janovsky** — *Analisi di un minerale di Orawicza*, p. 1454

395. **A. Kuhlberg** — *Corrispondenza di Pietroburgo del 4/16 oltobre e del 1/13 novembre* 1873, p. 1559.

N. Tawildarow ha esaminato i prodotti di sostituzione bromurati dell' etane (C_2H_4): per l'azione del bromo sul bromuro di etile si formano contemporaneamente bromuro d'etile bromurato (p. di ebol. 114°), bromuro d'etilene (p. di ebol. 131°) e bromuro di etile bibromurato (187°). I due primi composti possono separarsi solo per l'azione di una soluzione alcoolica di solfidrato potassico che lascia inalterato il primo, e trasforma il secondo nel composto $C_2H_6S_2$.

Trattando il bromuro di etile bromurato con ammoniaca acquosa o alcoolica si forma collidina, bollente a 181°, come già aveva trovato Krämer col cloruro d'etilidene: il bromuro di brometilene con l'acetato patassico fornisce aldeide ed acetale, senza l'etere del glicol che aveva trovato Caventou. Il bromuro di etile bibromurato trattato con etilato sodico fornisce due isomeri della composizione $C_2H_2Br_2$ bollenti uno a 91°, l'altro a 161°.

A. Scherbatschew ha fatto un lungo lavoro intorno alle relazioni fra la solubilità dei sali e la loro acqua di cristallizzazione.

N. Ljubavin ha continuato lo studio dell'azione dell'ammoniaca sull'aldeide valerica. L'ammonio-valerale:

$$C_5H_{10}O.NH_3$$

si forma subito con l'aldeide valerica pura e l'ammoniaca in soluzione acquosa od alcoolica: con materiali impuri si forma dopo un certo tempo. Distillando questo corpo, in parte passa inalterato ed in parte si trasforma nell'alcaloide di Erdemann:

$$(C_5H_{10}O)_3NH_3$$

Setschenow ha fatto delle esperienze sull'assorbimento nell' acido carbonico dalle soluzioni saline. Operando con soluzioni di allume ($24H_2O$), solfato magnesico ($7H_2O$) e solfato zincico ($7H_2O$), ha trovato che le soluzioni di questi sali sono sul riguardo dell'assorbimento equivalenti, se contengono la stessa quantità centesimale di acqua di cristallizzazione. Questa legge fu confermata con soluzioni di diversa concentrazione.

B. Longinin ha fatto delle esperienze sulla quantità di calore che si rende libera per la scomposizione dei cloruri di alcuni acidi organici con l'acqua e la potassa.

396. **W. Blomstrand** — *Corrispondenza di Lund di novembre* 1873, p. 1463.

397. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del* 13 *dicembre*, p. 1472.

398. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 1475.

399. **A. Enninger** — *Corrispondenza di Parigi del* 9 *dicembre* 1873, p. 1477.

400. *Patenti per la Francia*, p. 1478.

401. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti giornali di chimica (1-14 dicembre)*, p. 1481.

402. **C. Wurster** — *Costituzione delle dibromobenzine*, p. 1486.

Delle tre modificazioni teoricamente possibili della dibromobenzina, ne sono conosciute con certezza due, una solida fusibile a 89° e l'altra liquida: quest'ultima è stata ottenuta da Riese in piccola quantità per l'azione del bromo sulla benzina e da Meyer e Stüber dalla dibromanilina; però furono trovate delle differenze sulle proprietà della dibromobenzina liquida ottenuta con questi due processi, e si è perciò che l'autore ne ha ripreso lo studio.

L'autore ha cominciato dall' esame della dibromobenzina di Meyer e Stüber che può ottenersi più facilmente. Essa trattata con etere cloroossicarbonico ed amalgama di sodio col metodo di Wurtz ha sostituito uno o tutte due gli atomi di bromo secondo la quantità degli agenti impiegati, e fornisce *acido bromobenzoico* o un *acido dicarbonico*. L' acido bromobenzoico si fonde a 153-154° ed è identico sotto tutti i riguardi al *metabromobenzoico*; l'acido dicarbonico ottenuto è l'*isoftalico*.

L'autore ha inoltre preparato la tribromobenzina della dibromanilina, fusibile a 79°, ed ottenuta dall'acetoanilide, e la ha trovata perfettamente identica alla tribromobenzina ordinaria.

L'autore infine ha ridotto i derivati nitrici delle due dibromobenzine liquide e ha ottenuto così con la dibromobenzina di Meyer e Stüber una dibromanilina fusibile a 79° e con quella di Riese dibromanilina fusibile 78°.

403. **V. Meyer** — *Sopra i nitrocomposti della serie grassa*, p. 1492.

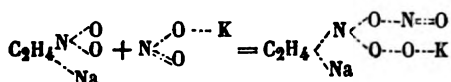
In una recente comunicazione dell' autore insieme a Wuster fu accennato che il nitroetane si scioglie nella potassa alcoolica, e non viene poi precipitato se si aggiunge un acido, mentre che agitando il liquido acidificato con etere viene trasportata una sostanza cristallina, che supposero essere un azocomposto; l' autore avendo riesaminato questo corpo, ha trovato ch' esso contiene il carbonio e l'azoto in egual numero di atomi: come prodotto secondario fu rinvenuto nella soluzione potassica acido acetico. Dal fatto che il nuovo composto conteneva il doppio di azoto del nitroetane l'autore fu poi condotto a supporre ch' esso potesse derivare dall'azione sul nitroetane del nitrito potassico, prodotto esso stesso nella prima azione della potassa sul nitroetane. L'esperienza ha confermato esatta-

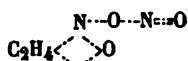
mente questo modo di vedere, ed ha fornito un mezzo di avere, il nuovo composto in quantità considerevole.

La composizione di questo corpo corrisponde alla formola:

$$C_2H_4N_2O_3$$

e la sua formazione può spiegarsi con la seguente equazione:

$$C_2H_4{<}^{N<^{O}_{O}}_{Na} + N{<}^{O\cdots K}_{O} = C_2H_4{<}^{N<^{O-N=O}_{O-O-K}}_{Na}$$

Il sale così prodotto trattato poi con un acido mette in libertà l'acido corrispondente, il quale perde gli elementi di 1 mol. d'acqua e fornisce una anidride:

$$C_2H_4{<}^{N-O-N=O}_{\;}{>}O$$

che è il composto in esame. L'autore chiama il nuovo composto *acido etilnitrolico*. Esso forma magnifici cristalli, simili a quelli del nitro, e appartenenti al sistema ortorombico: ha un odore dolce ed è solubile in tutti i solventi ordinarj; il metodo che riesce meglio per la sua purificazione è di cristallizzarlo dall'acqua: si fonde a 81-82° scomponendosi completamente e lasciando un residuo d'acido acetico.

404. **H. Vogel** — *Sopra i raggi continuatori di Becquerel*, p. 1496.

405. **G. Goldschmiedt** — *Sul difeniletane*, p. 1501.

Riducendo con amalgama di sodio il difeniltricloroetane, scaldando l'olio che si forma con acido jodidrico a 210° e quindi distillandolo sul sodio, si ottiene un idrocarburo $C_{14}H_{14}$ bollente a 268°-271°: esso è liquido alla temperatura ordinaria ma si solidifica in un miscuglio di sale e neve. Dal suo modo di formazione bisogna attribuirgli la formola di struttura:

$$(C_6H_5)_2HC-CH_3.$$

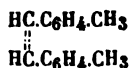
Se si riduce incompletamente il difeniltricloroetane allora si ottiene del difenildicloroetane, fusibile a 79° ed identico a quello ottenuto da Baeyer.

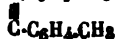
L'autore ha sottoposto all'ossidazione col miscuglio cromico il nuovo idrocarburo nella speranza di ottenere acido difenilacetico, però si formano solamente acido benzoico e benzofenone fusibile a 48°.

406. **G. Goldschmiedt e E. Hepp** — *Sopra un nuovo idrocarburo della serie dello stilbene*, p. 1504.

Uno degli autori aveva fatto vedere (Gazz. chim. t. III, p. 597) che riscaldando il difeniltricloroetane con tornitura di zinco si formava stilbene.

Sottoponendo alla stessa azione il ditoliltricloroetane o il ditolilmonocloroetane, gli autori hanno ora ottenuto il dimetilstilbene:

$$\begin{matrix} HC.C_6H_4.CH_3 \\ \| \\ HC.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$$

Esso cristallizza in fogliuzze iridiscenti; si fonde a 176-177° e bolle sopra 300°: sciolto nell'etere o il solfuro di carbonio si combina direttamente col bromo e fornisce un dibromuro che si presenta in piccoli aghi bianchi fusibili a 207-209°; quest'ultimo scaldato con potassa alcoolica a 140° in tubi chiusi fornisce il *dimetiltolane*

$$\begin{matrix} C.C_6H_4.CH_3 \\ \| \\ C.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$$

fusibile a 136°.

Il dimetilstilbene infine ossidato col miscuglio cromico fornisce *acido paratoluico e tereftalico.*

407 **J. Kallen** — *Sull'elenina e sull'alontocanfora*, p. 1506.

Col nome di alenina fu descritta da Gerhardt una sostanza grassa che si estrae dalla radice di alanto, che si fonde a 72° e la cui composizione può rappresentarsi con la formola $C_{14}H_{18}O_2$ o $C_{15}H_{20}O_2$. Le esperienze che l'autore ha fatto con questa sostanza estratta col processo di Gerhardt cioè: trattamento della radice con alcool e precipitazione con acqua della soluzione alcoolica, hanno fatto vedere all'autore che l'elenina fusibile a 72° è per lo meno un miscuglio di due sostanze. Sottoponendola infatti alla distillazione con l'acqua è trasportata una sostanza che cristallizza in sottili aghi prismatici fusibili a 64°, mentre che dall'altra parte l'elenina cristallizzata diverse volte dall' alcool si fonde a 109-110°. Così purificata è un corpo indifferente, inodoro, quasi insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e della composizione C_6H_8O; l'autore ha tentato invano di preparare dei derivati allo scopo di stabilire la sua formola, poichè fornisce sempre composti incristallizzabili.

L'altra sostanza fusibile a 64° che l'autore chiama *alantocanfora*, può ottenersi distillando direttamente le radici in una corrente di vapor d' acqua, e sembra essere un isomero della canfora. Trattata con pentasolfuro di fosforo dà un idrocarburo $C_{10}H_{14}$.

408. **C. Schorlemmer** — *Sulla costituzione chimica del cloruro di calce*, p. 1509.

409. **V. Merz e W. Weith** — *Comunicazioni miste*, p. 1511.

I. *Difenilammina e derivati.* Gli autori ebbero da una fabbrica di Basilea una considerevole quantità di questo prodotto. Il punto di fusione indicato a 45° fu trovato a 54°. Caratteristico è il suo comportamento con l'acido solforico; prima si scioglie senza coloramento, poi per scaldamento si colora in bel bleu e infine in verde bleu.

Acetildifenilammina $N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{cases}$. Si ottiene trattando con cloruro d'acetile una soluzione di difenilammina nella benzina; si presenta in tavole scolorite madreperlacee fusibili a 99°,5.

Difenilurelana $N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C\begin{cases} O \\ O.C_2H_5 \end{cases} \end{cases}$: si prepara mischiando la difenilammina con l' etere cloroossicarbonico in soluzione nella benzina: si presenta in prismi incolori fusibili a 72°, a quanto pare scomponendosi.

Solfacidi della difenilammina. Alla temperatura del b. m. la reazione fra la difenilammina e l'acido solforico concentrato è quasi nulla; scaldando a 150-170° resta sempre in parte inalterata.

Diluendo con acqua e neutralizzando il filtrato con carbonato baritico si ottengono i sali del mono e del bisolfacido; quest'ultimo resta nelle acque madri.

Del monosolfacido furono inoltre preparati i sali di piombo e di potassio e l'acido libero.

II. *Trifenilammina* $N(C_6H_5)_3$. Si ottiene mischiata a difenilammina sciogliendo del potassio nell'anilina e trattando con benzina bromurata il prodotto della reazione, o pure sciogliendo il potassio a caldo nella difenilammina, e poi facendo agire il bromuro di fenile.

Essa è poco solubile nell'alcool: si scioglie più nell'etere e nella benzina: si fonde a 127° e non gode di proprietà basiche.

III. *Azione del calore sull'etilato sodico.* L'autore sperava che si fosse formato etilene per la seguente reazione:

$$NaO.C_2H_5 = C_2H_4 + NaOH$$

La reazione fa infatti in questo senso, ma non è così semplice come è indicato: contemporaneamente si forma acetato sodico.

IV. *Esperienze di corso.*

410. **E. Linnemann** — *Studj sulla struttura dei composti allilici e dell' acido acrilico*, p. 1520.

Prima parte. *Comportamento dell' acido acrilico con l' idrogeno nascente in soluzione acida e cogli ossidanti.* I risultati delle esperienze di riduzione sono dall' autore stesso riepilogate così:

1) L'acido acrilico alla temperatura del b. m. trattato con acido solforico e zinco si combina con una molecola d'idrogeno sino all'ultima traccia.

2) L'acido propionico così ottenuto dall'acrilico è identico sotto tutti i riguardi con l'acido propionico normale sin ora conosciuto.

Nelle esperienze di ossidazione furono ottenuti i risultati seguenti:

1) Dall'acido cromico l'acido acrilico è ossidato difficilmente;

2) L'acido acrilico ossidato con l'acido cromico o con l'acido nitrico non fornisce acido acetico;

3) L'acido acrilico per lunga ebollizione con ossido d'argento non è ossidato.

L'autore ha inoltre studiato l'azione della potassa acquosa o fusa sull' acrilato sodico e non ha ottenuto acido formico in nessuno dei casi, contrariamente a quanto è stato sin ora ammesso.

411. **J. Thomsen** — *Alcune tavole di affinità*, p. 1533.

L'autore ha riunito nelle seguenti tavole alcuni dei risutati più importanti ch'egli ha ottenuto intorno alle affinità dei metalloidi:

	REAZIONE	VARIAZIONE CALORIFICA	OSSERVAZIONI
	1. *Idrogeno*		
Acqua	(H_2O)	68360c.	
Acqua	Calore molecolare di svaporamento a 100°	9660	Regnault
Acqua	Calore molecolare di fusione	1440	Bunsen

	REAZIONE	VARIAZIONE CALORIFICA	OSSERVAZIONI
	2. *Cloro*		
Acido ipocloroso	(Cl_2,O)	— 18040c.	Acido gassoso
	$Cl_2O,Aq)$	+ 9440	Assorbimento del gas con l'acqua
	(Cl_2,O,Aq)	— 8600	
	(Cl,O,H,Aq)	+ 29880	
	(ClOHAq,KOHAq)	+ 9980	
Acido clorico	(Cl_2,O_5,Aq)	— 20480	
	(Cl,O_3,H,Aq)	+ 23940	
	$(ClO_3HAq,KOHAq)$	+ 13760	
	(ClO_3K,Aq)	— 10040	
	(KCl,O_3)	— 9760	
	$(HClAq,O_3)$	— 15380	
	$(KClAq,O_3)$	— 15370	
Acido cloridrico	(Cl,H)	+ 22000	Acido gassoso
	(ClH,Aq)	17320	Suo assorbimento
	(Cl,H,Aq)	39320	
	(ClHAq,KOHAq)	13750	
	3 *Bromo*		
Acido bromico	(Br^2,O^5,Aq)	— 43520c.	
	(Br,O^3,H,Aq)	+ 12420	
	$(BrO^3HAq,KOHAq)$	13750	
Acido bromidrico	$Br^2,Aq)$	1080	Calore della soluzione del bromo
	$(BrHAq,O^3)$	— 15960	
	(Br,H)	+ 8440	Acido gassoso
	(BrH,Aq)	19940	
	(Br,H,Aq)	28380	
	(BrHAq,KOHAq)	13750	

	REAZIONE	VARIAZIONE CALORIFICA	OSSERVAZIONI
	4. Jodio		
Acido jodico	(I^2,O^5)	44960c.	Anidride
	(I^2O^5Aq)	— 1900	Ditte
	(I^2,O^5,q)	43060	
	(I,O^3,H)	57880	Idrato crist.
	(IO^3H,Aq)	— 2170	
	(I,O^3,HAq)	55710	
	$(IHAqO^3)$	42540	
	$(IO^3HAq,KOHAq)$	13810	
Acido perjodico	(I,O^6,H^5)	185780	Idrato crist.
	(IO^6H^5,Aq)	— 1380	
	(I,O^6,H^5,Aq)	184400	
	(I,O^4,H,Aq)	47680	
	$(IHAq,O^4)$	34510	
	(I^2,O^7,Aq)	27000	
	$(IO^6H^5Aq,KOHAq)$	5150	v. Berich. VI, 2.
	$(IO^6H^5Aq,2KOHAq)$	26590	
Acidodo jodidrico	(H,I)	— 6040	Acido gassoso
	$(HIAq)$	19210	
	(H,I,Aq)	13170	
	$(HIAq,KOHAq)$	13680	
	5. Solfo		
Acido solforoso	$(SO^2.Aq)$	7700c.	Acido gassoso
	(SO^2,Aq)	1500	« condensato
	(S,O^2)	71070	Favre e Silbermann
	(S,O^2,Aq)	78770	
	$(SO^2Aq,2NaOHAq)$	28970	

	REAZIONE	VARIAZIONE CALORIFICA	OSSERVAZIONI
Acido solforico	(SO^2,O)	32160c.	SO^3 è anidride liquida
	(SO^2,O,Aq)	71330	
	(SO^2Aq,O)	63630	
	(SO^2,O^2,H^2)	121840	
	(SO^3,H^2O)	21320	SO^4H^2 è idrato liquido
	(SO^4H^2,Aq)	17850	
	(SO^3,Aq)	39170	
	(S,O^3)	103230	Se (S,O^2)=71070c.
	(S,O^4,H^2)	192910	
	(S,O^4,H^2,Aq)	210760	
	$(SO^3Aq,2NaOHAq)$	31380	
Acido iposolforico	$(2SO^2,O,Aq)$	68950	
	$(2SO^2Aq,O)$	53550	
	(SO^3Aq,SO^2Aq)	— 10080	Se S^2O^5Aq si forma
	(S^2,O^5,Aq)	211090	Se (S,O^2)—71070c.
	(S^2,O^6,H^2,Aq)	279450	
	$(S^2O^5Aq,2NaOHAq)$	27070	
Acido iposolforoso	(SO^2,S,Aq)	— 1570	
	(SO^2Aq,S)	— 9270	
	$S^2O^2Aq,O^4)$	215300	
	(S^2,O^2,Aq)	69500	
	(S^2,O^3,H^2Aq)	137860	
Acido tetrationico	$(2SO^2,O,S^2,Aq)$	62820	
	$(2SO^2Aq,O,S^2)$	47420	
	(S^4,O^5,Aq)	204960	
	(S^4,O^6,H^2,Aq)	273320	
Idrogeno solforato	(S,H^2)	4510	
	(SH^2,Aq)	4750	
	(S,H^2,Aq)	9260	
	$(SH^2Aq,NaOHAq)$	7740	Pogg. Ann. 140, 522

	REAZIONE	VARIAZIONE CALORIFICA	OSSERVAZIONI
	6. *Selenio*		
Acido selenioso	(Se,O^2)	57710c.	Anidride crist.
	(SeO^2,Aq)	— 920	
	(Se,O^2,Aq)	56790	
	$(SeO^2Aq,2NaOHAq)$	27020	
Acido selenico	(Se,O^3,Aq)	77240	
	(SeO^2,O,Aq)	19530	
	(SeO^2Aq,O)	20450	
	$(SeO^3Aq,2NaOHAq)$	30390	
	7. *Tellurio*		
Acido telluroso	(Te,O^2,H^2O)	81190c.	
Acido tellurico	(TeO^2Aq,O)	25850	
	(Te,O^3,Aq)	107040	
	8. *Azoto*		
Ammoniaca	(N,H^3)	26710c.	Gas ammoniaco
	(NH_3,Aq)	8440	
	(N,H^3,Aq)	35150	
	$(NH^3Aq,HClAq)$	12270	
	(NH^3Aq,H^2SAq)	6190	
	(N,H^4,Cl,Aq)	86740	
	(N,H^4,Br,Aq)	75800	
	(N,H^4,I,Aq)	60580	
	(N,H^5,S,Aq)	50600	
	(N,H^4,Cl)	90620	
	(N,H^4,Br)	80180	
	(N,H^4,I)	64130	
	(NH^3,HCl)	41910	
	(NH^3,HBr)	45030	
	(NH^3,HI)	43460	

	REAZIONE	VARIAZIONE CALORIFICA	OSSERVAZIONI
Protossido d'azoto	(N^2,O)	— 18320c.	gassosi
Acido iponitrico	(NO,O)	+ 19570	
	(NO^2,Aq)	7750	
Acido nitrico	$(2NO^2Aq,O)$	18300	
	(N^2O^2,O^3,Aq)	72940	
	(NO^2,O,H,Aq)	51080	
	9. *Carbonio*		
Ossido di carbonio e anidride carbonica	(CO,O)	66810c.	
	(CO^2,Aq)	5880	
	(CO,O,Aq)	72690	
	(C,O^2)	96960	Favre e Silbermann pel carbone di legno.
	C,O	30150	Se (C,O^2)=96960c.
Acetene etilene ed acetilene	(CH^4,O_4)	4.52480	
	(C^2H^4,O^6)	6.55800	
	(C^2H^2,O^5)	5.62110	
	(C,H^4)	23760	Se (C,O^2)=96960c.
	$C^2,H^4)$	— 4160	
	(C^2,H^2)	— 48270	

412. **L. Pfaundler** — *Osservazioni alla memoria di Tomsen « Sull'influenza della temperatura nei mutamenti calorifici delle reazioni chimiche,* p. 1537.

413. **O. Wallach e A. Boehringer** — *Azione del cianuro potassico sul cloral crotonico,* p. 1539.

Trattando la soluzione del cloralcrotonico con cianuro potassico si ottiene un liquido che bolle a 176°-178° e che è l'etere monoclorocrotonico: esso scaldato con acido cloridrico a 140-150° fornisce acido monoclorocrotonico fusibile a 96° ed identico a quello ottenuto da Sarnow per la riduzione dell'acido triclorocrotonico.

414. **E. Wagner e A. Saytzeff** — *Nuova sintesi degli alcooli,* p. 1542.

Gli autori ottennero alcool amilico facendo agire un miscuglio di joduro d'etile e zinco sul formiato etilico.

415. **C. Wurster** — *Sopra alcuni derivati della bibromobenzina liquida* p. 1542.

416. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del* 30 *dicembre* 1873, p. 1548.

417. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda,* p. 1552.

418. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del* 28 *dicembre* 1873, p. 1554.

419. *Patenti per la Francia,* p. 1560.

420. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti giornali di chimica* (13-27 dicembre, p. 1564.

Questo fascicolo del *Resoconto della Società chimica di Berlino*, che è l'ultimo per l'anno 1873, comprende inoltre dei cenni biografici intorno ai seguenti membri della Società morti durante l'anno 1873.

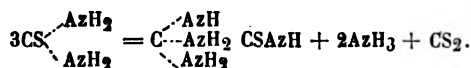
1. Gustavo Rose.
2. J. F. H. Ludwig.
3. C. A. T. Knop.
4. G. Merck.
5. H. B. Jones.
6. C. Calvert.
7. B. F. Duppa.

Journal fuer praktische Chemie

V. 9. n° 1, 1874.

G. Delitsch — *Nuova sintesi della guanidina.*

In un matraccio si scalda a 220 del solfocianuro di AzH_4: si sviluppa CS_2, ed AzH_3: poi come prodotto secondario si forma trisolfocarbonato ammonico: rimane nel matraccio della guanidina unita con CSAzH:

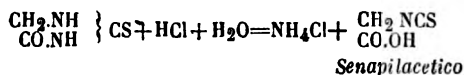
$$3CS\begin{cases}AzH_2\\AzH_2\end{cases} = C\begin{cases}AzH\\AzH_2\\AzH_2\end{cases} CSAzH + 2AzH_3 + CS_2.$$

Volhard che quasi nello stesso tempo ha verificato lo stesso fatto suppone che oltre la guanidina si formi trisolfocarbonato di ammonio:

$$5[CSAz(AzH_4)]=2CAzSCAz_3H_6+CS_3Az_2H_8$$

e suppone che CS_2 e AzH_3 sieno prodotti secondari: ma Delitsch fa giustamente notare che ciò non può ammettersi, e che il trisolfocarbonato si forma per la successiva reazione del CS_2 e dell'AzH_3, che sono prodotti primari della scomposizione del solfocianuro ammonico.

J. Volhard — *Di alcuni derivati della solfurea.*

La glicolilsolfurea per l'azione degli acidi si trasforma in un corpo, che può considerarsi come acido acetico in cui H è sostituito dal radicale dell' olio di senapa (isomero del solfocianogeno), perciò vien detto *acido senapilacetico* (Senfölessigsäure):

$$\begin{matrix}CH_2.NH\\CO.NH\end{matrix}\Big\} CS+HCl+H_2O=NH_4Cl+\begin{matrix}CH_2\,NCS\\CO.OH\end{matrix}$$

Senapilacetico

L'acido senapilacetico in lamine rombiche incolore, poco si scioglie nell'acqua fredda; fonde e comincia a sublimare al di sotto di 100°. Si ottiene lo stesso prodotto per l'azione diretta dell'acido monocloracetico sopra la solfurea.

Circa la preparazione della solfurea l'A. dà molte indicazioni pratiche per ottenere il massimo buono effetto seguendo il noto metodo di Reynold ma siccome tra 160-170° la sulfurea si ripristina allo stato di solfocianuro, così non giova scaldare lungamente, e la materia fusa contiene sempre solfurea e solfocianuro misti insieme.

Queste due sostanze si separano per mezzo di acqua fredda e di lamine di gesso, sulle quali rimane la solfurea per la massima parte indisciolta.

Nelle acque madri l'A. ha trovato della guanidina: anzi egli ha riconosciuto che se si scalda per molto tempo il solfocianuro di ammonio ad una temperatura non più elevata di quella che si richiede per convertirlo in solfurea, il solfocianuro si decompone quasi per intiero, e il prodotto principale che si forma è solfocianuro di guanidina. Si nota una perdita di circa 37,9 % che è dovuta a solfocarbonato ammonico, il quale è dall'A. creduto come uno dei prodotti della reazione principale (vedasi l'estratto precedente di questo stesso numero). Volhard pensa che il solfocianuro si converta in solfurea, che questa si scinda in cianamide e H_2S; che cianamide e solfocianuro producano unendosi insieme solfocianuro di guanidina:

$$CN_2H_2+CN.S.NH_4=CNS.CN_3H_6$$

e che l'H_2S col solfocianuro dia origine al sale di Zeise:

$$2(H_2S)+CSN_2H_4=CS\left\{\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\end{matrix}\right.$$

Il nuovo metodo è molto da raccomandarsi per la preparazione della guanidina:

Per ottenere il solfocianuro di guanidina si scalda il solfocianuro ammonico secco per 20 ore tra 180° e 190°: si tratta la massa fusa col suo peso di acqua fredda, si fa cristallizzare e poi per mezzo del carbone animale si purifica. Il sale ottenuto si trasforma a bagno maria in carbonato di guanidina per mezzo del K_2O_3C: con l'alcoole si scioglie il solfocianuro di K, mentre il carbonato di guanidina rimane indietro.

Volhard passa quindi a descrivere la preparazione della cianamide, che ottiene disolforando la solfurea con ossido giallo di mercurio alla temperatura ordinaria; la cianamide rimane sciolta nell'acqua. Si aggiunge qualche goccia di acido acetico, prontamente si svapora, e si riprende con etere, che lascia la cianamide pura. In questo modo si forma pochissima dicianamide; invece adoperando ossido rosso di Hg se ne forma molta. Anche una soluzione argentica-ammoniacale disolfora con sollecitudine la solfurea.

L'A. crede che il *melamio* di Liebig non sia che un prodotto di scomposizione del solfocianuro di guanidina: la sua composizione si avvicina molto a quella di un polimero della cianamide. Egli è ora occupato nello studio dell'ammelide, e dei sui derivati, e spera poter presto farne conoscere i risultamenti.

E. Budde — *Dell'allontanamento dei gaz, massime dall'idrogeno, dalla legge di Mariotte,* p. 30-47.

E. Pollacci — *Nuova reazione degli jodati* (Gazz. chim. t. III, p. 474).

F. Sestini.

Sull' estrazione dello solfo

nota di FAUSTO SESTINI

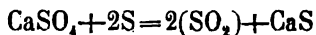
Varii anni or sono visitando in Romagna una miniera di zolfo mi accadde di vedere un operaio che attentamente stava togliendo dal minerale che doveva porsi nel *doppione* (così chiamano colà il forno, che similmente a quello usato a Pozzuoli componesi d'un doppio ordine di vasi) alcuni pezzi di bella gessite; e la cura con che attendeva a questa scelta mi spinse a domandargliene la ragione. « Ella deve sapere, Signore, risposemi nel suo franco e robusto dialetto, che entro il doppione il gesso si mangia lo zolfo ».

L'operaio aveva fatto il suo dovere, e da quel momento stava a me a fare il mio. Egli, in verità, mi aveva insegnata una cosa, che sembravagli praticamente bene accertata; a me spettava verificarla, e trovarne le ragioni.

Se si mescola zolfo e gesso, ambedue sottilmente polverizzati, e si scalda il miscuglio contenuto in un lungo tubo da assaggio, per mezzo di un bagno ad olio, quando la temperatura giunge tra 115° e 120° lo zolfo, come è ben naturale, diviene liquido ed il gesso sale galleggiante alla superficie; mantenendo anche per un'ora la temperatura in quegli stessi limiti, altro non avviene se non che di quando in quando sollevasi qualche bolla di vapore acquoso, che si condensa sulle pareti del tubo. Ma innalzando la temperatura oltre i 130° la produzione del vapore acquoso prende tale incremento, che si produce una specie di effervescenza, ed insieme al vapore si solleva leggerissimo odore di idrogeno solforato. Giunta la temperatura del bagno ad olio a 165° la produzione del vapore acquoso ben presto vien quasi affatto a mancare; e ciò perchè come tutti ben sanno, a quel grado di riscaldamento lo zolfo liquido comincia a divenire viscoso ed impedisce quindi al vapore dell'acqua di svolgersi liberamente.

Facendo, d'altra parte, scaldare zolfo e gesso insieme uniti entro un crogiuolo chiuso di porcellana a tal punto (450° circa)

che lo zolfo possa bollire, formasi anidride solforosa; e quando tutto lo zolfo è scomparso trovasi nel residuo del solfuro di calcio. Due sono, adunque, i fenomeni che avvengono allorchè si scalda insieme zolfo e gesso: 1° quando la temperatura supera i 130° il gesso perde l'acqua di cristallizzazione e diviene anidro; 2° verso 144° C. lo zolfo toglie ossigeno al solfato calcico che viene trasformato in solfuro:

$$CaSO_4 + 2S = 2(SO_2) + CaS$$

Questi due fenomeni certamente avvengono ogni qual volta si estrae lo zolfo per distillazione, come si pratica specialmente in Romagna: ma nei calcaroni, nei quali basta che lo zolfo sia scaldato in modo che si liquefaccia e coli al basso, la riduzione del solfato di calcio in solfuro non dobrebbe avvenire: e per conseguenza la ragione per la quale il gesso nuoce all'estrazione dello zolfo nelle zolfare siciliane, sarebbe la eliminazione dell'acqua unita al gesso stesso, come appunto pensa il chiarissimo sig. Ingegnere Lorenzo Parodi, che nella sua recente ed importante opera: —*Sull'estrazione dello zolfo in Sicilia*—ha scritto:

« I minerali a ganga gessosa danno pessimi risultati al calcarone, perchè il gesso a 120° circa, cioè quasi prima che lo zolfo entri in fusione abbandona completamente l'acqua combinata, ed il consumo di zolfo bruciato aumenta in tal caso di tutta la quantità necessaria ad evaporare quest'acqua ».

Che la suaccennata scomposizione del solfato di calcio sia affatto esclusa nella estrazione dello zolfo col sistema dei calcaroni non è da ammettersi: in qualche parte del calcarone la temperatura si eleva al di sopra del punto di fusione, talmente che una parte dello stesso metalloide si vaporizza, come stanno a provare le sublimazioni che si vedono alla parte superiore di ogni calcarone. La formazione del vapore di zolfo che ha luogo nei punti ove la combustione è più attiva, deve giovare non poco alla distribuzione del calore nell'interno del calcarone; il quale formato com'esso è, da un ammasso di sostanze terrose dotate di poca conducibilità per il calore, non si riscalderebbe che ove avviene combustione da zolfo, e nelle altre parti stenterebbe molto a riscaldarsi, se il vapore dello zolfo non si diffondesse nella massa cavernosa, anche nei punti distanti dal minerale acceso, ed ivi condensandosi non liberasse tanto calore da liquefare altro zolfo. Cosicchè io penso che nei doppioni di Romagna, più che nei calcaroni della Sicilia

una parte del gesso debba sempre essere ridotta in solfuro di calcio e che per conseguenza una porzione dello zolfo debba essere bruciata dall'ossigeno che perde il gesso deacquificato.

Tanto nei calcaroni, quanto nei doppioni a contatto dello zolfo in combustione, più spesso del gesso si trova il carbonato di calcio; e non inutile mi è sembrato esaminare quale azione quest'ultimo sale possa avere sull'estrazione dello zolfo.

Scaldando insieme zolfo e marmo di Carrara ben polverizzato, quando il metalloide fuso si avvicina alla temperatura della distillazione svolgersi anidride carbonica in abbondanza, e nel residuo si rinviene poi notevole quantità di solfuro di calcio.

Per conoscere quale dei due sali di calcio (solfato e carbonato) può, reagendo collo zolfo dare origine a maggior quantità di solfuro, feci due mescolanze: la prima con 100 grammi di solfato di calcio anidro e 100 grammi di zolfo: la seconda con 100 grammi di carbonato di calcio e 100 grammi di zolfo: indi le posi in separati crogiuoli di porcellana, che chiusi col coperchio e a poco a poco scaldai fino a che tutto lo zolfo libero fosse scacciato allo stato vaporoso. Ciò che rimase nei due crogiuoli venne in modo opportuno trattato con acido cloridrico, l'acido solfidrico che si svolse venne assorbito con una soluzione alcalina di arsenito di sodio; ed in ultimo precipitato allo stato di solfuro d' arsenico con un eccesso di acido cloridrico. Nel residuo del primo crogiuolo ($CaSO_4$), trovai gr. 0,063 di solfuro di calcio; in quello del secondo ($CaCO_3$) gr. 2,081. In altri termini per opera del carbonato di calcio si formò una quantità di solfuro di calcio 33 volte più grande di quella che erasi prodotta facendo reagire zolfo e solfato di calcio.

Per la qual cosa, volendo usare il linguaggio del minatore romagnolo sopra citato, il carbonato di calcio dovrebbe nel doppione mangiare lo zolfo molto, ma molto più volantieri del gesso. Infatti, nei residui della estrazione dello zolfo, che in Sicilia si dicono *ginese*, trovansi sempre dei solfuri alcalini e del solfuro di calcio, che si debbono formare per l'azione riduttiva dello zolfo sopra il solfato e specialmente sopra il carbonato di calcio.

Ed ora mi sia lecito, giacchè sono nel tema dell'estrazione dello zolfo, di fare qualche parola del ginese, di cui esistendo nelle miniere demaniali della Sicilia enormi quantità, venne testè domandato alla Stazione Agraria, che ho l'onore di dirigere, se e qual profitto potrebbe trarsene, in ispecie per l'agricoltura. La domanda fu accompagnata dall' invio di N. 8 campioni di quella materia,

ma non ci fu possibile conoscere, come si desiderava, da qual parte della Sicilia venissero, nè quanto tempo contasse ognuno dei saggi: quindi per distinguere l'uno dall'altro non potemmo fare altro che numerarli senza alcun criterio dal N. 1 al N. 8.

L'analisi quantitativa venne specialmente affidata all'assistente sig. David Misani:

	1	2	3 (a)	4	5 (b)	6 (c)	7	8
Acqua igroscopica	1,244	0,580	0,602	5,618	0,509	0,413	2,254	3,115
Solfo con tracce di materie organiche	10,631	0,131	0,376	0,671	0,703	9,376	51,302	1,998
Ossido di calcio	47,173	45,145	42,885	41,050	46,365	48,686	16,547	16,388
» magnesico	0,543	0,015	0,534	0,206	6,867	0,376	tracce	tracce
» ferrico	0,202	0,871	0,771	0,776	1,541	tracce	tracce	1,680
Anidride carbonica	31,175	30,700	30,586	13,202	29,111	38,400	1,272	1,701
» solforica	3,437	12,120	14,275	21,334	4,873	0,981	21,930	24,314
Silice e silicati	0,405	7,712	6,284	14,053	6,834	0,681	3,970	49,227
Perdite e materie non determinate	5,190	2,723	3,667	3,090	3,197	1,097	2,725	1,587
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Materie solubili in acqua stillata	in 100 grammi							
Solfato di calcio, (con tracce di solfuri alcalini) e piccola quantità di cloruri	gr.1,51	1,85	1,92	1,35	2,07	1,04	3,00	2,55

(a) Ginese vecchio—(b) Ginese della Società Milanese—(c) Ginese fresco ingiallito.

I resultamenti dell'analisi stanno a provare:

1.) Che vi sono alcuni ginesi che contengono molto zolfo da gr.9,376 a 51,302 % (N. 1—N. 6—N. 7), ed altri, che sono i più (N. 1—N. 2—N. 3—N. 4—N. 5—N. 8), ne contengano invece pochissimo (da gr.0,131 a gr.1,998 %.

2) Che alcuni contengono molto solfato di calcio, (N. 2 — N. 3

N. 4—N. 7—N. 8), e alcuni pochi presentano piccola quantità di questo stesso sale (N. 1 — N. 5 — N. 6); ed in generale contengono molto solfato di calcio quelli che offrono poco zolfo.

3.) Che in tutti predomina il carbonato di calcio:

4.) Che tra le materie solubili si trovano dei solfuri.

Non avendo notizie sufficienti per potermi formare un giusto concetto della importanza che può realmente meritare l'immensa quantità di ginese che posseggono le miniere demaniali, mi limito a presentare le due seguenti osservazioni.

a) In generale il ginese si potrebbe prestare per arricchire di carbonato e di solfato di calcio le terre coltivabili, massime quelle destinate alla coltura dei prati artificiali fatti con leguminose.

b) Il ginese contenente buona dose di zolfo potrebbe essere adoperato allo stato polverulento per inzolfare le viti.

Dal Laboratorio chimico della Stazione Agraria di Roma—Aprile 1874.

Intorno all'azione dello solfo sui carbonati terrosi, e particolarmente su quello neutro di calcio, con cenni riguardanti la geologia e l'agricoltura

del prof. EGIDIO POLLACCI (1)

La memoria che ho l'onore di leggere all'Istituto, ha principalmente per oggetto di provare:

Che un miscuglio di solfo e carbonato calcare, irrorato con acqua e lasciato all'aria, convertesi in solfato di calcio.

Enrico Marès esaminando la terra sottostante alle viti solforate, la trovò costantemente ricca di solfato di calcio, mentre quella presa a qualche metro di distanza dalle viti stesse non dava segno di contenerne. Gli parve inoltre che la trasformazione da lui ammessa dello zolfo in solfato fosse tanto più facile, quanto maggiore era la quantità dell'ingrasso, che le terre avevano ricevuto (2).

Per questi ed altri risultati il Marès sembra indotto ad am-

(1) Letta al R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere nella adunanza del giorno 9 aprile 1874.

(2) Journal de Pharmacie et de Chimie, vol. XI, p. 219.

mettere con Dumas, che lo zolfo, in contatto delle materie organiche del suolo, possa primieramente convertirsi in acido solfidrico, il quale, per l'azione dell'aria e sotto la influenza dei corpi porosi, darebbe luogho ad acido solforico e quindi a solfato di calcio.

Io invece, ponendomi in condizioni diverse da quelle in che fu operato dal Marès, ho potuto assicurarmi che lo solfo, a contatto del carbonato calcare, trasformasi con molta facilità in acido solforico, e poscia in solfato di calcio, *indipendentemente dalla presenza di materie organiche e senza il bisogno che esso convertasi prima in acido solfidrico.*

Ecco ora le esperienze principali, cui le mie asserzioni sono appoggiate.

Nel giorno 4 luglio dello scorso anno, dopo aver preparato per precipitazione del carbonato di calcio *chimicamente puro*, lo mescolava entro capsula di vetro ben netta a del *fiore di zolfo ugnalmente puro ed affatto esente di acido solforico.* (1) Irrorato il miscuglio con acqua stillata, in modo da ridurlo in una pasta piuttosto molle, lo esponeva quindi al sole in un luogho in cui la temperatura non oltrepassò i 40 gradi centigradi.

Ciò accadeva alle ore 10 di mattina.

Verso le ore 2 pomeridiane del giorno appresso la massa, che già si era fatta secca, venne opportunameute lissiviata con acqua distillata e spogliata di anidride carbonica, adoprandone in quantità relativamente piccola (2) Il liquido di lissivia per tal modo raccolto, saggiato per più volte, e con *tutte le volute e ben note cautele*, mostrossi costantemente ricco di solfato di calcio.

Ottenuti questi risultati, fu allora ripresa e continuata la lissiviazione del miscuglio sino a che l'acqua non cessò di asportare solfato calcareo, e quindi il residuo, ossia il miscuglio umido di solfo e carbonato di calcio, venne nuovamente esposto e dissecato al sole. Umettato dipoi anche una volta con acqua, e fat-

(1) La completa separazione dell'acido solforico dal *fiore di solfo* è cosa ovvia e sollecita, almeno per coloro che non mancano di avvedutezza nel lavorare. Fatta con l'acqua e lo zolfo una pasta omogenea, la si stempri e si agiti in copiosa quantità di acqua stillata e calda, si lasci per un quarto d'ora circa in riposo e quindi procedasi alla decantazione. Ripetendo due o tre volte le stesse operazioni, (l'agitazione dello zolfo nell'acqua e la decantazione) si avrà del solfo onninamente libero di acido solforico.

(2) Avanti di procedere alla filtrazione, giova il lasciar l'acqua per un poco di tempo a contatto del miscuglio, stante la lentezza con la quale il solfato calcareo si scioglie.

talo perfettamente disseccare, ripetevasi sovr'esso la lissiviazione allo scopo di sciogliere e separare il solfato di calcio, che si era formato. Riunita in fatti tutta l'acqua che avea traversato il miscuglio suddetto, e gettato in essa del cloruro di bario acidulato con purissimo acido cloridrico, somministrò un precipitato bianco di solfato baritico che, dopo essere stato lavato e disseccato, ascendeva al peso di grammi 1,439, equivalente a grammi 0,840 di solfato anidro di calcio (1).

Il rimanente miscuglio di solfo e carbonato, che era di un pallidissimo color giallo, fu ogni giorno ritornato al sole ed irrorato leggermente con acqua stillata, continuando così fino a tutto il giorno 30 di luglio. Nel domani furono ripresi i soliti trattamenti con acqua stillata e privata di anidride carbonica. Sciolto per tal modo il solfato calcare, si aggiunse a questo liquido acquoso circa il doppio del suo volume di alcool rettificato, che dà in questo ed in consimili casi ottimi risultati. Per questo trattamento infatti il liquido s'intorbidò fortemente, formando quindi un deposito costituito di tanti delicati e lucenti cristallini di solfato di calcio, che, raccolto e prosciugato su filtro di carta previamente tarato, pesava grammi 3,80.

Da ciò che precede emerge adunque, che un miscuglio umido di solfo e carbonato di calcio, lasciato al sole del mese di luglio ed in presenza dell'aria fino a perfetta secchezza, dà luogho positivamente a del solfato di calcio.

Accennerò pure ad altre esperienze, per cui sempre più si farà manifesta la facilità con che lo zolfo convertesi in solfato, lasciando altresì travedere come questa proprietà debba avere non lieve importanza nella produzione di più fenomeni naturali.

La mattina del due agosto del predetto anno, misi entro un bicchiere di cristallo a basse pareti e con diametro molto largho (2) un miscuglio fatto con circa 200 grammi di carbonato di calcio e 50 di *fiore di solfo*, sì l'uno che l'altro *chimicamente puri*, aggiungendo quindi tant'acqua da ridurre la polvere in una specie di densa poltiglia; indi coperto il vaso leggermente con carta, fu disposto in una stanza attigua al mio laboratorio ed in modo che non potesse rimanere esposto all'azione de' raggi solari.

Due mesi circa più tardi, alla superficie del miscuglio, che si

(1) Il peso del miscuglio adoprato era di circa 100 grammi.

(2) É utile che le pareti del vaso siano basse; così il miscuglio, venendo alla superficie lambito dall'aria, più facilmente si dissecca e si ossida.

era naturalmente disseccato, distinguevasi benissimo uno strato di materia come caduta in efflorescenza, ed avente un aspetto decisamente diverso da quello degli strati sottostanti. Separata con cautela questa materia, risultò formata presso che intieramente di solfato di calcio.

Il miscuglio rimasto poi nel bicchiere, umettato a quando a quando con acqua stillata, continuò regolarmente a trasformarsi in solfato.

Le esperienze precedenti furono eziandio ripetute in vasi esattamente fasciati di carta nera, ed anche in tali condizioni il miscuglio di solfo e carbonato calcare non cessò di dar luogho a del solfato di calcio. E ciò dimostra che la formazione del detto sale avviene tanto al sole, alla luce diffusa, come nel buio. Mi parve però che i raggi solari ne favorissero sempre la produzione. Agendo, per esempio, al sole dei mesi molto caldi, cinque o sei ore bastono per trovare nel miscuglio del solfato di calcio, *a condizione tuttavia che in questo tempo la materia (adoprata in quantità non troppo esigua) abbia modo di prosciugarsi*, poichè la ossidazione dello zolfo avviene appunto durante il disseccamento, e sopratutto quando la superfice del miscuglio, divenuta secca o quasi secca, è leggermente traversata dal vapore acquoso ascendente dagli strati sottostanti, che sono ancora umidi.

Ho inoltre osservato che, lo zolfo più diviso, è anche quello che più sollecitamente si converte in solfato; onde il *magistero di solfo* che presenta un grado estremo di divisione, è anche quello che richiede minor tempo per ossidarsi e trasformarsi in solfato. Però tra il *magistero* e lo *solfo sublimato*, le differenze sono minime.

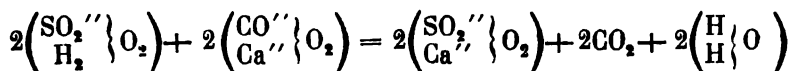
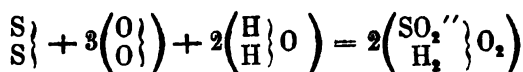
Una circostanza poi, che accelera la formazione del solfato di calcio, è la presenza delle materie organiche. Dividendo, ad esempio, in due parti di egual peso un dato miscuglio di solfo e carbonato di calcio, ed associando a una dell'*humus*, oppure dello sterco di cavallo, si nota che lo solfo della parte non commista a materia organica richiede, per la sua conversione in solfato, un tempo più lungho di quello, cui vennero unite delle sostanze organiche.

Nell'agosto del caduto anno ho pur fatte delle esperienze alla superfice della terra arabile, ed i risultati, che ne ho ottenuti, mi hanno persuaso che lo strato superiore dei terreni coltivabili offre le più favorevoli condizioni alla trasformazione dello zolfo in solfato calcareo. *Sicchè, gettando della polvere di solfo alla super-*

fice dei nostri campi, che tutti contengono carbonato calcareo, equivale a spargervi od a gettarvi del solfato di calcio.

Tutto poi induce a credere che la ossidazione dello zolfo sia diretta. L'ossigeno dell'aria, spinto per così dire dal carbonato di calcio, ed aiutato dalla porosità del sale stesso, non chè da un certo grado di umidità, si combinerebbe allo zolfo per produrre dell'acido solforico, il quale reagendo a sua volta sul carbonato darebbe luogho a solfato di calcio ed agli elementi dell'acido carbonico, ossia ad acqua e anidride carbonica:

$$\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} + 3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$$

$$2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2CO_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Certo è che non si svolge acido solfidrico, e quindi non vi ha decomposizione di acqua.

Ora una simile proprietà dello zolfo, quella cioè di convertirsi tanto facilmente in solfato calcareo, a me pare che non aggiunga solo una notizia alla storia sì piena d'interesse di questo metalloide, ma che si colleghi eziandio ad una serie di fatti di non lieve importanza, sia che si riguardino dal punto di vista mineralogico, sia che si considerino dal lato agricolo.

Ed in vero, se lo zolfo ed il carbonato di calcio sono tra loro chimicamente incompatibili, se non possono restar promiscuati senza cangiarsi in solfato, ne verrà per logica conseguenza che se non tutto, una parte almeno del tanto gesso o solfato di calcio, che si ha in natura, debba essersi formato per la ricordata maniera di ossidazione dello zolfo.

Su questo punto non potei anche estendere quanto avrei voluto le mie indagini, ma ho la ferma convinzione che nella parte superiore della terra non possa trovarsi solfo *intimamente commisto* a carbonato di calcio; si troverà solfo e solfato, carbonato e solfato, ma non solfo e carbonato.

Io so, per esempio, che i gessi costituiscono in Sicilia una formazione importantissima, non tanto per la potenza e superficie che occupa, quanto per la relazione intima che essa ha coi depositi del minerale di zolfo, avendo la osservazione dimostrato che dovunque s'incontrano depositi più o meno abbondanti di detto mi-

nerale, essi sono sempre associati al gesso. So inoltre, che nella ricerca dello solfo, i minatori siciliani annettono grande importanza ad una roccia da essi chiamata *briscale,* che trovasi nella parte superiore degli strati solfurei, e che in molti casi ne forma il cappello o l'affioramento. Orbene, questa roccia, detta anche *madre dello zolfo*, non è altro che solfato di calcio.

Aggiungerò pure qualche altra notizia. Così il Vauquelin, analizzando una terra solfurea raccolta in Francia, presso Rollat (1) ne ebbe, operando sopra 100 parti in peso, i seguenti risultati:

Terriccio vegetale	54,00
Solfato di ferro	10,70
Solfo	8,00
Ossido di ferro	12,70
Solfato di calcio	7,30
Silice	2,00
Perdita	5,30
	100,00

Altra terra contenente solfo libero, raccolta nelle vicinanze di Bonn, e precisamente a Rigberge, fu analizzata dal Noegerath (2) il quale la trovò composta come appresso:

Silice	45,300
Allumina	10,800
Carbone	5,950
Solfo	3,940
Protossido di ferro	5,500
Ossido di manganese	0,600
Protosolfato di ferro	5,729
» d'allumina	1,200
» di potassio	1,749
» di calcio	1,710
Cloruro di potassio	0,351
Acido solforico	0,474
Acqua	16,500
Perdita	0,197
	100,000

(1) VIOLETTE e ARCHAMBAULT. Dizionaire des analyses chimiques, tom. II, pag. 393.
(2) VIOLETTE e ARCHAMBAULT, op. cit. pag. 397.

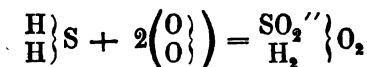
Incaricato dal Comizio Agrario di Siena, e perciò nel solo interesse dell'agricoltura, io pure nel 1864 feci l'analisi di una terra solfurea trovata nel territorio di quella provincia (1); e le risultanze da me ottenute, riportate al solito a 100 di terra, furono queste:

Acido solforico libero	0,80
Solfato dall'alluminio con tracce di solfato di potassio	0,40
Solfo libero	55,60
Materia umica e carbonosa	1,60
Solfato di calcio	33,40
Silice divisissima	8,00
Allumina e perdita	0,20
	100,00

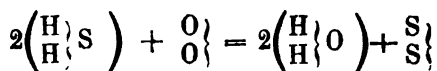
I resultati delle tre analisi sono una conferma di quanto fin qui si venne esponendo; in ciascuna di queste terre, la presenza dello zolfo libero esclude, come vediamo, quella del carbonato di calcio.

Se lo zolfo non godesse della proprietà da me avvertita, il gesso non sarebbe certamente così diffuso in natura come lo si riscontra, e forse le piante non troverebbero nel suolo cotesto metalloide nella quantità che si richiede al loro regolare sviluppo.

Noi sappiamo, ad esempio, che nella putrefazione delle materie organiche, che fra i loro elementi contengono lo zolfo, svolgesi in copia dell'acido solfidrico; che dalle sorgenti di acque solfuree, dai crateri dei vulcani, dagl'intestini degli animali, non che dalla distillazione delle materie organiche solforate, se ne versano nell'aria delle quantità veramente enormi. Or domandiamoci: che avviene mai di tanto idrogeno solforato? Dopo gli studi pubblicati dal Dumas fino dal 1846 (2), possiamo dire che i chimici abbiano su questo soggetto la stessa opinione; si ammette cioè che l'acido solfidrico, in presenza di sostanze porose e sotto la influenza di un dolce calore e dell'aria umida, si combini direttamente all'ossigeno per trasformarsi in acido solforico:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

(1) Bullettino del Comizio Agrario di Siena Anno II, N. 7 del 1864.
(2) Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, tom: XXIII, pag. 774

Ebbene, io non mi perito ad asserire che su tale argomento, anche i chimici più insigni caddero in errore. Esperienze di cui a suo tempo darò conto all'Istituto, mi hanno già provato non essere l'acido solfidrico quello che nelle ordinarie e naturali condizioni, direttamente si ossida, ma bensì il solfo che dalla scomposizione di esso acido risulta. Prima di ossidarsi, l'acido solfidrico si scompone risolvendosi in acqua e solfo:

$$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S\right) + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}$$

Lo zolfo così formatosi, raccogliendosi poi alla superficie del suolo ed ivi trovandosi a contatto del carbonato di calcio, dà luogho a quelle stesse reazioni che abbiamo sino da principio descritte, con questa sola differenza, che nel caso in discorso la produzione del solfato calcareo è, come già avvertimmo, un tantino più spedita che col *fiore di solfo* (1). Tale sarebbe adunque la origine del solfato di calcio dei terreni arabili, e da cui deriverebbe la più parte almeno dello zolfo indispensabile alla costituzione sì dei vegetabili come degli animali.

Ma, da quanto sin qui ebbi l'onore di esporre, non vogliasi tuttavia inferirne ch'io neghi allo zolfo la proprietà di ossidarsi, anche indipendentemente dalla presenza del carbonato calcare, *dichiaro anzi di essermi assicurato, per molti esperimenti, che in certe circostanze naturali lo zolfo può* (2) *anche da solo, combinarsi all'ossigeno atmosferico per produrre dell'acido solforico*, ma una tale ossidazione è lentissima, mentre lo solfo associato al calcare convertesi, anche a modica temperatura e perciò in qualunque stagione, con molta facilità in solfato di calcio.

Debbo pure aggiungere che, *oltre il carbonato di calcio, anche gli altri carbonati terrosi convertonsi a contatto dello zolfo in solfati*, benchè non tutti con la medesima facilità. In presenza, ad esempio, del carbonato di magnesio, lo zolfo si ossida un poco più

(1) Se l'acido solfidrico dissemina per ogni dove dello zolfo, si comprenderà di leggieri quanto debba esser difficile trovare in natura del carbonato di calcio affatto esente di solfato. Io saggiai molti campioni di cotesto minerale, ma non ne trovai alcuno, che non contenesse solfato di calcio. La stessa difficoltà si è pure ultimamente presentata al prof. Cossa, il quale avendo saggiati cinque diversi campioni di carbonato di calcio, li ha tutti trovati associati a del solfato (Gazzetta Chimica, tomo IV, pag. 27)

(2) Anche di tali sperimenti sarà data a suo tempo, e con dettaglio, la descrizione.

lentamente di quando trovasi associato ai carbonati di bario, di calcio, o di stronzio.

Tali fatti, che sono il risultato di esperienze eseguite nel mio laboratorio, stanno in perfetta armonia con quanto si riscontra presso le miniere di zolfo, dove il bario, lo stronzio ed il magnesio si trovano, non già allo stato di carbonati, ma bensì in quello di solfati.

Io mi auguro pertanto che la geologia, la mineralogia, e soprattutto l'agricoltura abbiano a trarre da questi studî delle utili applicazioni. Circa l'agricoltura, tutto, ad esempio, conduce oggi a credere che, tra i solfati terrosi, quello di calcio compia sovr'ogni altro degli uffici molto importanti nella nutrizione delle piante, massime in quella parte di reazioni chimiche, per cui divengono solubili certe sostanze minerali che non lo erano, e per cui altre si riducono a quella forma, in cui devono essere per poter soddisfare ai bisogni della vegetazione. *Se il gesso, per esempio, incontra nel terreno il carbonato di potassio, quello di sodio, o quello di litio, dà luogho immancabilmente ai tre solfati sodico, potassico e litinico, con produzione d'altronde di carbonato di calcio; se incontra il carbonato ammonico lo decompone, fissando l'ammoniaca per la formazione di solfato d'ammonio e del carbonato di calcio.*

E questa a me sembra una preziosa proprietà, perocchè se lo strato superiore delle terre arabili non contenesse del gesso, od un qualche altro solfato terroso, una parte almeno di carbonato ammoniacale si disperderebbe, come risulta da esperienze da me fatte e pubblicate fino dal 1861 (1).

Quanto però al modo d'agire del gesso, la scienza non ha detto ancor l'ultima parola. *Certo è che il gesso converte in solfati tutti i carbonati alcalini solubili, ed è perciò a credere che questa sia la origine dei solfati di potassio, di sodio, di litio e d'ammonio che nelle acque e terre naturali si riscontrano;* ma come il gesso possa, senza il concorso dell'anidride carbonica, asportare e rendere solubili gli alcali di certe rocce silicee, noi ancora nol sappiamo.

Il Perchier, farmacista di Ginevra, prese due vasi pieni di arena silicea, vi pose semi di crescione di fontana, ed inaffiò quelli d'uno dei vasi con acqua pura, quelli dell'altro con un soluto di

(1) Nuovo cimento, vol. XIV, fascicolo di Luglio e Agosto del 1861.

puro solfato di calcio: le piante dopo avere acquistato qualche pollice d'altezza, vennero bruciate, e le loro ceneri, in quantità uguali, assoggettate all'analisi. Da essa risultò che le piante irrigate col soluto di solfato di calcio contenevano una proporzione di solfato di potassio molto più considerevole delle altre (1).

Il Dehèrain, professore di Chimica alla Scuola d'Agricoltura di Grignon, considerando a sua volta che le ceneri del trifoglio gessato sono molto più ricche in potassa di quelle provenienti dal trifoglio non gessato, si decise a fare delle ricerche comparative sulle medesime terre, di cui però alcune gessate ed altre non gessate, allo scopo di vedere se l'acqua avesse asportata dalle une come dalle altre la medesima quantità di potassa.

Il quadro seguente riassume i principali resultati ottenuti dal chimico Francese, i quali pure, come si vede, assegnerebbero al gesso l'ufficio di favorire la solubilità della potassa (1).

POTASSA SEPARATA CON L'ACQUA FREDDA DA UN CHIL. DI TERRA SECCATA ALL'ARIA

TERRE ADOPRATE	POTASSA separata dalla terra normale	POTASSA separata dalla terra gessata	DIFFEREN. dovuta al gesso	DURATA della esperienza
	gr.	gr.	gr.	
Terra nera di Russia n° 2	0,048	0,136	+ 0,088	4 mesi
	0,058	0,140	+ 0,082	15 giorni
	»	0,288	+ 0,230	45 giorni
	»	0,428	+ 0,370	un mese
Terra nera di Russia n° 1	0,128	0,138	+ 0,010	un mese
Terra delle Cappelle (Senna e Marna)	0,017	0,115	+ 0,098	un mese
Terra dell'Eure	0,487	0,556	+ 0,069	un mese
Terra del rio di Parana	0,003	0,067	+ 0,064	un mese
Terra di Sologna	0,192	0,202	+ 0,010	un mese
Terra del Giardino delle piante	0,046	0,355	+ 0,309	24 ore

(1) Nuovo Dizionario Tecnologico, tomo XXV, pag. 134. Venezia 1840

(2) DEHÈRAIN. Cours de Chimie agricole, pag. 425, 428 e 429

I risultati ottenuti molti anni or sono dal Pychier, come quelli più recenti osservati dal Dehèrain, armonizzano poi, se non erro, con le ricerche di cui sta occupandosi l'egregio professore Alfonso Cossa, allo scopo appunto di determinare l'azione scomponente del gesso sulle rocce contenenti silicati alcalini, ricerche da cui verrà senza dubbio rischiarato ancor questo punto di chimica minerale (1)

Ritornando finalmente col pensiero alla solforazione delle viti, si comprenderà di leggieri come questa pratica debba non solo modificare più o meno la natura del terreno sottostante alla pianta (2) ma come *possa portare eziandio qualche cangiamento nella costituzione del vino accrescendo per esempio in esso la proporzione del solfato di potassio.* Le terre coltivate a vigna, attesa la natura dell'ingrasso che ricevono, sono, generalmente parlando, più alcaline delle altre; lo solfo, che sovr'esse cade, convertesi dapprima in solfato di calcio (3), indi produce del solfato di potassio, di cui una parte almeno passa dalle radici nelle uve e da queste nel vino. Arroge che solfato di calcio può anche prodursi alla superficie delle uve solforate, in grazia appunto del carbonato calcare, che trovasi nella polvere da cui le uve stesse sono sempre più o meno imbrattate. Introducendo poi questo solfato colle uve nei tini, esso reagisce, com'è noto, sul tartrato acido di potassio, con formazione di tartrato di calcio e di solfato potassico; ed anche perciò, come si vede, la solforazione delle viti può contribuire ad accrescere nel vino la quantità del solfato di potassio (4)

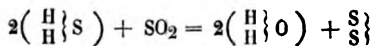
In altra occasione non mancherò di dire delle esperienze che a tali conclusioni mi condussero. Intanto però parmi opportuno

(1) Gazzetta Chimica italiana, anno III, pag. 185

(2) I cangiamenti indotti dal solfo nella natura del suolo spiegano benissimo a parer mio, perchè la solforazione giova, non pur a combattere l'*oidio*, ma a migliorare eziandio le condizioni generali della vite.

(3) La conversione del solfo in solfato calcare è assai sollecita nella stagione, in che ricorre la pratica di solforare le viti.

(4) Anche per altro modo la solforazione delle uve può contribuire ad accrescere il solfato di potassio nel vino. Ognuno sa che, per togliere al vino il disgustoso odore dell'idrogeno solforato, ci si vale del gas acido solforoso, che dà luogho, com'è noto, ad acqua e solfo:

$$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S\right) + SO_2 = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}$$

Una volta che questo solfo siasi deposto sulle pareti e sopra il fondo delle botti, trovandosi successivamente in presenza dell'aria, può allora produrre dell'acido solforico e quindi del solfato di potassio.

segnalare il fatto, anche per la importanza che esso può avere nelle quistioni di polizia urbana e di chimica legale. Quando ad esempio, rinvenivasi in un vino più d'un mezzo per mille di solfato di potassio, si diceva essere stato fatto col *metodo dell'ingessamento* e qualora nel vino stesso si fosse trovata l'allumina in quantità corrispondente o proporzionale al solfato predetto, concludevasi allora per la intrusione od aggiunta d'*allume*

Questo, o signori, fu fatto e creduto bastevole sino a questi ultimi tempi, ma dopo la pratica della solforazione delle viti, a me sembra che non si possa più in modo assoluto condannare un vino, ancorchè contenga l'uno, l'uno e mezzo ed anche più per mille di solfato di potassio.

Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Pavia, marzo del 1874.

Ricerche chimiche sul rosso turco

del prof. ABELARDO ROMEGIALLI

È noto a tutti i chimici come complicata e oscura sia la teoria del processo di tintura in rosso turco, procedimento che da lungo tempo si cerca alacremente ridurre a brevità sempre volendo ottenere la stessa bellezza e solidità di tinta.

Nell'intento di farmi un'idea sulla costituzione chimica di questo colore così brillante, feci alcune esperienze che ora pubblico per cercare almeno di gettare qualche raggio di luce quantunque assai fioco su questa importante questiona scientifico-industriale.

A tal uopo, ho diviso il mio campo di ricerca in due parti; in quello d'analisi e in quello di sintesi.

Per mezzo dell'analisi cercai di separare l'una dall'altra le singole parti costituenti del rosso turco per vederne la funzione e l'importanza; per mezzo della sintesi ho tentato di produrre artificialmente, secondo principii scientifici, le singole parti del rosso turco.

Un tessuto di cotone tinto in rosso turco trattato con alcali diluiti , anche dopo lunga ebollizione non cede quantità considerevole di colore. Trattato cogli acidi diluiti , l' acido rimane quasi incoloro. L'alcool è pure senza azione sulla materia colorante.

L'essenza di terebentina scioglie in parte la lacca colorante assumendo un color rosso mattone assai vivace.

L'etere si comporta nello stesso modo. La benzina scioglie pure, ma meno di quest'ultimo, e si colora solo debolmente. Il corpo che agisce di più come solvente è il solfuro carbonico.

Il tessuto secco trattato con solfuro di carbonio cede anche a freddo e specialmente a caldo la lacca rossa a questo solvente comunicandogli una tinta rosso mattone-fuoco assai bella, caratteristica del rosso turco.

La soluzione della lacca nel solfuro di carbonio mescolato ad alcool dà subito un bellissimo precipitato rosso mattone assai vivo mentre il solfuro di carbonio si separa dall'alcool.

L'alcool separato ed evaporato lasciò per residuo una materia grassa.

La soluzione della lacca nel solfuro di carbonio fu distillata per eliminare il solvente e rimase un corpo viscoso del colore indicato. Per brevità chiameremo questo corpo *A*.

Questa sostanza trattata con alcool non perde menomamente di colore, ma gli abbandona una considerevole quantità di un corpo grasso che si solidifica alla temperatura ordinaria e di color giallastro. Questa sostanza grassa la chiameremo *a*.

Dopo di aver trattato due volte con alcool freddo fu esaminato il corpo rimanente insolubile *b*. Esso è insolubile tanto negli alcali diluiti che concentrati, anche all'ebollizione, insolubile negli acidi diluiti, solubile negli acidi forti concentrati in color rosso vivissimo. É solubile nell'etere in parte ma difficilmente. La soluzione eterea che è d'un bel color rosso mattone, trattata con alcali diluiti si decolora; agitando e lasciando poi in riposo si hanno due strati di cui il superiore d'etere quasi incoloro e l'inferiore di soluzione alcalina colorata in rosso vinoso invece di bleu-violaceo come lo sono le soluzioni di alizarina negli alcali caustici.

L'etere separato ed evaporato lascia una materia grassa saponificabile all'ebollizione *b'*.

Fra i due liquidi accennati (etere e alcali) esisteva uno strato di una materia solida di color violetto bruno. Questa sostanza è insolubile nell'acqua negli alcali, insolubile nell'alcool, nell'etere e nel solfuro di carbonio. Bollita con acido solforico diluito non si sciolse. Tale materia non si può sciogliere che in una miscela d'etere e d'acido solforico diluito. L' etere decantato in questo caso contiene dell'alizarina mentre l'acido solforico contiene sciolta dell'allumina.

La parte di *b* insolubile nell'etere si presenta in forma di una polvere di color rosso vivace, insolubile nel solfuro di carbonio e negli alcali anche bollenti che però le tolgono il bel colore.

Se si estrae dalla sostanza *A* per mezzo dell'alcool una più grande quantità di materie grasse solubili, la lacca perde la vivacità del colore e diviene d'un rosso matto. Ciò indica adunque che l'alcool può estrarre dalla materia *A* una sostanza che forma parte attiva della lacca colorante.

Finora abbiamo preso in considerazione solamente quella parte del rosso turco che si scioglie nel solfuro di carbonio, ma questo solvente non decolora il tessuto che rimane ancora rosso quatunque meno brillante e meno solido.

Dopo un certo tempo d'azione, il solfuro di carbonio scola incoloro perfettamente dall'apparecchio ad estrazione.

Gli altri solventi sono del pari senza azione su questa lacca rossa rimasta sul tessuto. Bisogna dunque ammettere che questa lacca sia differente dalla prima che è solubile nel solfuro di carponio a meno che la soluzione in questo caso venga operata per favore del corpo grasso.

Il tessuto si può decolorare interamente trattandolo con acido solforico diluito ed etere contemporaneamente. L'azione è pronta; l'etere si colora tosto in giallo puro e l'acido in rosa debole. L'etere separato agitato con soda cede istantaneamente l'alizarina dando una soluzione d'un bel bleu violaceo, mentre si separa esso stesso incoloro. Questo strato etereo separato ed evaporato lascia per residuo debole quantità di una materia grassa oleosa oscura che non si solidifica alla temperatura ordinaria. Inoltre, se si satura la soluzione alcalina di alizarina con acidi, non si verifica il separarsi di gocciolette di materia grassa ciò che dovrebbe aver luogo se nel liquido alcalino vi fosse un sapone solubile contenente la materia grassa che prima era sciolta nell'etere e che si saponificherebbe venendo in contatto dell'alcali caustico. Questo fatto è strano inquantochè la lacca rossa rimasta intatta dal solfuro di carbonio, deve contenere un corpo grasso come costituente, altrimenti non potrebbe avere la bellezza e la vivacità di colore che possiede.

Facciamo però rimarcare che l'alizarina che si separa dalla soluzione alcalina per mezzo d'un acido si presenta untuosa al tatto e il suo aspetto esterno indica che contiene un poco di materia grassa.

Avendo constatato che quando si toglie coll'alcool una forte pro-

porzione di materia grassa alla sostanza estratta dal solfuro di carbonio, questa diventava insolubile nello stesso solvente, ne venne l'idea che la lacca si sciogliesse nel solfuro di carbonio solo in favore dell'eccesso di materia grassa esistente sul tessuto. L'esperienza confermò una tale congettura poichè un tessuto tinto in rosso turco, trattato con alcool, poi essicato e messo nell'apparecchio ad estrazione non cede più traccia di lacca colorante al solfuro di carbonio che scola perfettamente incoloro.

Tale fatto è in consonanza con quello che si verifica allorquando si tratta un tessuto tinto in robbia con olio, acido oleico o con altri corpi grassi. Questi ultimi sciolgono cioè la lacca colorante rossa.

In questo modo è spiegato anche il fatto che nè l'etere nè il solfuro di carbonio possono sciogliere la materia *b* poichè manca di una grande quantità del solvente grasso che vi era contenuto e si scioglie solo quella quantità di lacca che trova il solvente necessario, nulla proporzione della di lei solubilità in questo.

Ora, di che consta la parte del rosso turco solubile nel solfuro di carbonio?

Si è veduto che essa contiene allumina, alizarina e sostanza grassa ed esaminando ancor più internamente il modo di costituzione di questa lacca si viene ad ammettere che l'allumina non vi è allo stato di alizarato semplice, bensì in forma di una combinazione triplice cogli acidi grassi e l'alizarina. Infatti, quando si tratta il tessuto oleato con allume saturato, l'allumina che la fibra attira, non può portarsi che sui corpi grassi che formano con essa dei sali insolubili. (1)

La fibra del cotone non si mordenza menomamente per un passaggio in allume saturato. Si imprima su un tessuto di cotone dell'acido oleico, dell'olio, oppure del corpo grasso ottenuto dalla materia *A* o dalla *b*; poi si dissecchi, si lavi, si passi in allume saturato e si lavi di nuovo per togliere l'allume non aderente: succede tingendo questo tessuto in robbia o meglio in alizarina che non si avrà una tinta fuorchè sui punti sui quali fu impresso il corpo grasso. Questa tinta è molto più intensa che nel caso, in cui nello stesso esperimento si ometta il bagno d'allume.

Il Signor Ferny pubblicò l'opinione che l'allumina stia aderente

(1) Non parlo per ora del tannino perchè non ha parte essenziale nella formazione del rosso turco e oggidì si ammette in molte fabbriche il passaggio in tannino.

al tessuto oleato in virtù di una dialisi operata dal corpo grasso. Egli dice: « I sali neutri d'allumina si scompongono venendo in contatto della fibra. Vi ha dialisi. L'alumina resta precipitata alla superficie delle fibra, perchè l'olio non si lascia penetrare della soluzione. »

E inutile il dire che la mia opinione è diversa da quella del prefato chimico inquantochè io non ravviso nel citato fenomeno che un'azione di affinita chimica entrante nei casi della legge Berthollet. Infatti, l'oleato d'alumina è insolubile e, come si accennerà più tardi, sulla fibra oleata si trova una certa quantità di acidi grassi liberi.

Oltre la lacca composta di materia grassa, allumina e alizarina ne esiste un'altra nella parte solubile nel solfuro di carbonio e questa è una lacca di materia grassa neutra con alizarina. Per provar questo, ho diviso in due parti un tessuto oleato e mordenzato in alumina; l'una metà trattai con alcol caldo, l'altra no. Tingendo poi nello stesso bagno d'alizarina il 1° campione assunse in colore più pallido, meno intenso e molto meno brillante del secondo.

Evidentemente dunque il corpo grasso che l'alcol scioglie ha una funzione vitale nella formazione del rosso turco.

Questo corpo grasso che è neutro, ha la proprietà di attirare l'alizarina e di combinarvisi « forse si ha in questo caso la formazione d'un etere dietro sostituzione degli atomi di idrogeno dell'ossidrile alizarico coi radicali degli acidi gsassi » producendo un bellissimo color rosso.

Il corpo grasso *a* che si comporta così vantaggiosamente coll'alizarina è un corpo a quanto sembra cnmplesso perchè è in parte liquido e in parte solido alla temperatura ordinaria.

Si saponifica all'ebollizione colla soda caustica facilmente, molto difficilmente colla barite e non è intaccato sensibilmente dagli alcali a freddo. Il sapone ha le stesse proprietà dal sapone ordinario trattato cogli acidi diluiti si decompone mettendo in libertà gli acidi grassi sotto forma di goccie giallognole che poi si solidificano.

Scaldando questo corpo *a* si decompone sviluppando odore di acroleina. Tutte queste proprietà indicherebbero che la glicerina non è sparita durante l'alterazione dell'olio e sarebbe probabile che il composto grasso si fosse ossidato in una catena laterale senza perdere il gruppo glicerico.

La funzione di tale sostanza grassa non si limita però a for-

nire una lacca con alizarina. L'eccedente di grasso, quella parte cioè che non si è combinata nè all'alizarina nè all'alumina sciogliendo un pò della lacca di grasso e alizarina e anche della lacca di grasso (acido), alizarina e alumina, produce come una vernice sulla superficie del tessuto. E questo stato speciale della lacca sciolta nel solvente grasso è quello che dà splendore al rosso turco. A questa facoltà solvente della materia grassa si deve senza dubbio lo splendore singolare e la intensità delle tinte, che si ottengono colle materie coloranti artificiali su tessuti preparati per rosso turco o anche preparati con acido oleico ed altri corpi grassi.

Si è accennato che il corpo grasso neutro che si trova sul rosso turco si fonde alla temperatura ordinaria d'inverno.

Come avviene dunque che questa sostanza non si fonde al calore delle operazioni di tintura e non si separa dalla fibra che la contiene?

Egli è un fatto che i corpi grassi che si trovano sulla fibra del cotone preparato per rosso turco vi stanno aderenti con una grande tenacità. Il tessuto preparato per la tintura coi bagni bianchi si può far bollire lungamente con acqua senza che dalle di lui fibre si separino sostanze oleose. Inoltre, mentre il corpo *a* si saponifica con facilità all'ebollizione, il tessuto oleato non cede che debolissima parte dello stesso corpo per l'ebollizione con alcali. Ciò si deduce dall'esperienza che il tessuto trattato lungamente cogli alcali caustici all'ebollizione non perde il colore caratteristico del tessuto oleato, e attira ancora in bagno d'alizarina una considerevole quantità di materia colorante.

È da rimarcare che i corpi oleosi tendono sempre a portarli verso l'esterno della fibra dove soggiornano tenacemente. Questa è la causa per la quale nel rosso turco il colore si trova sempre alla superficie del tessuto. Nella mondenzatura l'acido grasso libero decompone il mordente e vi si combina, trattenendolo per conseguenza con sè alla superficie del tessuto; dopo, durante la tintura l'olio neutro che non ha preso mordente e che pure si trova all'esterno della fibra, scioglie l'alizarina, la trasmette alla combinazione oleico-alluminica e vi si combina esso stesso (all'alizarina) in parte secondo la quantità d'alizarina e secondo la durata della tintura.

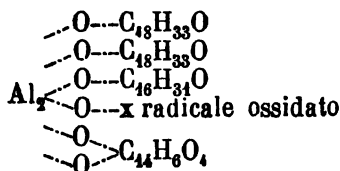
Poichè dunque tutti gli elementi della lacca sono aderenti all'olio, essi debbono restare tutti alla superficie della fibra.

Se si esamina ad occhio nudo un filo estratto da un tessuto tinto in rosso turco, si vede facilmente che a piccole distanze il

filo è alternativamente rosso intenso e quasi bianco a seconda che la parte del filo si trova all'esterno e all'interno del tessuto. Se si taglia il filo nella parte tinta in senso perpendicolare all'asse della fibra e si esamina al microscopio questa sezione, si vede che le parti che erano all'esterno sono più colorate delle altre e che i filamenti più esterni sono *uniformemente* impregnati di materia rossa. Ciò prova da un lato che la sostanza grassa ha tendenza a portarsi verso i filamenti più esterni, e d'altra parte che la lacca colorante vi deve essere in uno stato di soluzione per potere penetrare così uniformemeute nelle più piccole cavità della fibra.

La parte del rosso turco che è insolubile nel solfuro di carbonio contiene allumina, poca materia grassa e alizarina. L'allumina si trova sciolta nell'acido solforico che ha servito coll'etere a scolorare completamente il tessuto; l'alizarina e la materia grassa sono sciolte nell' etere. Questa sostanza grassa si saponifica a freddo colla soda, ciò che conferma la teoria menzionata. Questo fatto è in accordo con quest' altro che si può estrarre dal tessuto oleato a freddo, colla soda, un sapone solubile.

Sul tessuto oleato dovea per conseguenza trovarsi una sostanza grassa acida.

Si può congetturare facilmente il modo di costituzione di questa lacca, supponendo che alcuni atomi di idrogeno dell' allumina siano sostituiti da radicali d'acidi grassi (ossidati e non ossidati) e alcuni altri dal residuo alizarico $C_{14}H_6O_4$. Per esempio si potrebbe avere il composto:

Ben inteso che la composizione di questa lacca può variare secondo il metodo di mordenzatura e di tintura.

Abbiamo accennato che il tessuto spogliato dalla parte colorante solubile nel solfuro di carbonio, è ancora fortemente colorato in rosso quantunque meno brillante del rosso primitivo. Questa tinta è meno solida della primitiva agli acidi, agli alcali e al cloruro di calce. Ciò potrebbe condurci ad ammettere che la lacca d' ali-

zarina e di materia grassa, con eccesso di quest'ultima, sia più solida della lacca insolubile nel solfuro di carbonio.

L'esperienza però ci dimostra che ciò non è vero.

In un bagno bollente di cloruro di soda ho immerso simultaneamente i saggi seguenti dopo di averli tutti bagnati: 1° Tessuto tinto in rosso turco nelle fabbriche. 2° Tessuto oleato solamente, senza allumina e tinto in alizarina. 3° Tessuto tinto e spogliato della parte solubile nel solfuro di carbonio. 4° Tessuto tinto in rosso robbia ordinario.

Il primo a scolorarsi fu il 4° quindi il 2° poi il 3°. Questi si scolorarono in meno d'un minuto. Il 1° dopo 5 minuti non era alterato che pochissimo. Quest'esperienza ripetuta varie volte diede sempre gli stessi risultati.

Sembra dunque che la solidità del rosso turco dipenda dall'esistenza simultanea delle due lacche protette dall'eccesso di materia grassa neutra *a*, e che la solidità di ciascuna delle lacche si sommi a quella dell'altra.

Il tannino è pure un fattore di stabilità del rosso turco.

Dopo le idee esposte sulla composizione del rosso turco, sembrerebbe possibile di formulare un punto di partenza assai razionale per giungere alla sintesi del rosso turco, o almeno alla sua preparazione rapida.

Infatti si ragiona nel modo seguente: Si metta sul tessuto o filo un corpo grasso acido che toglie l'allumina dai suoi sali solubili. Il sale ad acido grasso così formato si combinerà in seguito coll'alizarina e costituirà una parte del rosso turco, quella insolubile nel solfuro di carbonio. Per dare la parte più brillante, si metta sulla fibra un corpo grasso neutro che si combinerà in parte all'alizarina e di cui la parte non combinata scioglierà un poco delle lacche e darà lustro e splendore al colore. L'acido oleico residuo della fabbricazione delle candele steariche, è ciò che vi ha di meglio pel nostro scopo. É assai economico, si ossida facilmente e decompone energicamente i sali alluminici. Inoltre presenta il vantaggio che essendo un corpo molto ossidabile, può fornire dell'ossigeno anche ai corpi circonvicini e favorirne così l'ossidazione. In questo modo l'olio neutro che si ossida solo lentamente sarebbe ossidato in poco tempo. Ma accanto a questi vantaggi vi è l'inconveniente di non poter impiegare degli alcali di cui la presenza è sì utile per l'alterazione dell'olio neutro.

Gli alcali emulsionerebbero l'olio, ma formerebbero un sapone

coll'acido oleico invece di emulsionarlo e il sapone formatosi non si ossida più. Rimane dunque solo a scegliere tra i processi seguenti: L' uno consisterebbe nel mettere direttamente sulla fibra una miscela d'acido oleico e d'olio, poi spremere fortemente l'eccesso di materia grassa, quindi essiccare, lavare e passare in mordente. L'altro processo consisterebbe nell' emulsionare tutti e due i corpi grassi senza saponificare l'acido oleico, ciò che si realizza per mezzo di una soluzione concentrata di sapone con aggiunta preferibilmente di escrementi di vacca che favoriscono l'emulsione.

Il 1° metodo dà delle tinte intense e resistenti, ma la fibra contiene un enorme eccesso di materia grassa che non ha potuto combinarsi a lei. Per questo motivo la fibra così tinta si comporta assai disaggradevolmente al tatto e inoltre le tinte non hanno fuoco e sono macchiate.

Per provare il 2° metodo d'impregnazione ossia per emulsione, ho fatto l'esperienza seguente: Presi due matasse di cotone digrassato e lo trattai con 2 bagni seguenti:

L'uno composta con 120cc. di soluzione di soda a 8° B. nella quale emulsionai 30 grammi d'olio d'oliva; poi vi aggiunsi 15 gr. di escrementi di vacca. Per brevità chiameremo questo bagno bagno A e la matassa che vi fu impregnata matassa A.

L'altro bagno fu composto con 120cc. di soluzione di sapone saturo a freddo, 18 gr. d'acido oleico del commercio e 12 gr. d'olio d'oliva con 15 gr. di escrementi. Bagno B e matassa B.

Dopo aver dato una volta il più uniformemente possibile questi bagni bianchi, essiccai all'aria e al sole le due matasse e infine le misi per alcune ore in una camera calda a 50°. Poi lavai come al solito.

Divisi a questo punto ognuno dei due saggi in due parti per trattare una metà di ciascuna matassa con tannino e l'attra senza. Dopo d'aver mordenzato e tinto si esservarono i seguenti fatti.

La parte B si tinse molto più rapidamente e più intensamente della parte A. I saggi tannati presero un colore più intenso e più brunastro dei non tannati. Per lo contrario tanto per A che per B le parti non tannate avevano una tinta più bella e più brillante delle parti tannate.

Disgraziatamente però per la teoria il saggio A non tannato presentava un colore molto più bello del saggio B non tannato.

Per vedere la stabilità di queste tinte al cloruro di soda, si immersero nello stesso bagno bollente di cloruro di soda i saggi seguenti previamente bagnati:

N. 1. Filo oleato coll' acido oleico e l' olio, tannato, alunato e e tinto. 2. Filo oleato con acido oleico ed olio. alumato e tinto. 3. Filo oleato con olio, non tannato. 4. Filo oleato con olio e tannato. 5. Filo rosso turco tinto nelle fabbriche.

Si ritirarono simultaneamente tutti i saggi dal bagno e si lavarono immediatamente. Si constatarono i risultati seguenti:

Il N. 1 fu il più resistente, ma divenne brunastro.

Il N. 2 si attaccò più facilmente del N. 1. Il N. 3 si scolorò completamente. Il 4 fu più resistente del 3° e meno del 2°. Il N. 5 fu meno resistente del 1° e del 2°.

Risulta dunque evidentemente che l' acido oleico dà delle tinte più solide dell'olio solo e che il tannino dà stabilità tanto alle tinte ottenute coll'acido oleico che a quelle ottenute coll'olio solo.

Nello stesso bagno di cloruro di soda furono in seguito immersi:

N. 1 Rosso ordinario di robbia avvivato. 2. Rosso di robbia non avvivato. 3. Rosso turco trattato coll'alcool. 4. Rosso turco normale. 5. Cotone oleato nelle fabbriche e tinto senza mordenzare in alizarina.

Il N. 1 perdè il colore quasi istantaneamente. Il 2. istantaneamente. Il 3. quasi subito. Il 4 si indebolì ma la tinta rimasta era ancor bella. Il 5 si scolorò quasi immediatamente.

Se si potesse unire alla solidità delle tinte ottenute coll' acido oleico la vivacità dei colori preparati coll'olio solo, il processo coll'acido oleico sarebbe molto vantaggioso. Forse una condizione sfavorevole a questo processo è quella di non poter far intervenire la presenza degli alcali. Si potrebbe rimediare a quest' iconveniente dando dapprima un bagno d'olio con alcali, poi il bagno coll'acido oleico quando l'olio è già stato alterato e fissato, ma sarebbe tolto il vantaggio principale del processo, la brevità. Il fatto che l' acido oleico dà una lacca poco brillante non permetterà di mescolarlo in forti proporzioni all'olio se non si scopre uno stato d'ossidazione dell'acido oleico nel quale si comporta più vantaggiosamente coll'alizarina e coll'alumina.

Ciò che vi ha di strano è che la lacca del rosso turco formata di alizarina, alumina e acidi grassi è molto più bella di quella che si ottiene direttamente coll'acidi oleici Questo potrebbe pure provenire dall'influenza degli alcali. È certo che la fibra oleata contiene corpi grassi acidi che si saponificano a freddo. Ora, come avviene che questi acidi grassi che si sono trovati in contatto cogli alcali non si sono saponificati? E infatti non si saponificarono poichè altrimenti il sapone solubile verrebbe tolto alla fibra per

le lavature e non resterebbe che dell' olio neutro insaponificabile sul tessuto.

La congettura più plausibile che si possa fare a questo riguardo è d'ammettere che si forma sulla fibra durante l' alterazione del corpo grasso un sapone acido ossia del bioleato, bipalmitato ecc. di soda e di potassa. Questi sali acidi sono insolubili nell'acqua e per conseguenza restano aderenti alla fibra, e in contatto coi sali aluminici possono dare dell' oleato d' alumina da un lato per decomposizione diretta e dall'altro per doppia decomposizione.

È probabile che studiando le proporzioni relative d'acido oleico che si deve combinare all'alumina si arrivi ad ottenere per questa via una bella lacca rossa. In appoggio di ciò adduciamo il fatto che se in una soluzione d' oleato di soda un po' alcalina si scioglie dell'alizarina e vi si aggiunge dell' allume saturato si ottiene un precipitato d'un color rosso bellissimo simile alla tinta del rosso turco. È noto inoltre che gli avivaggi al sapone degli articoli ordinarii di robbia e particolarmente il bagno di sapone con cloruro d'ammonio raccomandato dal prof. Kopp hanno per iscopo di dare alla lacca una certa dose di acidi grassi che ne rialzano lo splendore e ne aumentano la solidità.

Infine, molte argomentazioni e teorie parlano in favore di questo processo e se le mie esperienze non arrivarono a buon risultato, è possibile che altri sperimentatori vi giungano.

Intanto, credetti utile di pubblicare le mie idee colle esperienze sulle quali sono fondate nell'intento anche di corroborare coll' esperienze stesse le idee che già furono espresse da altri chimici.

R. Istituto Tecnico di Viterbo il 26 aprile 1874.

Rendiconto della R. Stazione enologica di Asti

Anno 1° 1873 (continuazione e fine)

E. Grassi — *Sulla determinazione quantitativa della enocianina*, p. 77-82.

L'autore basandosi sulle esperienze di Mulder, Glenard e Neubauer, intraprese alcune ricerche onde arrivare a stabilire un processo non troppo complicato per dosare con bastevole esattezza il contenuto di materia colorante nei vini.

Ecco il metodo:

Si precipita con acetato neutro di piombo una porzione misurata di vino, ed il precipitato si lava prima molte volte per decantazione, con acqua bollente, e poi si finisce di lavare sul filtro. Se il vino contiene molte sostanze albuminoidi con-

viene coaugularle, prepararle prima di precipitare coll' acetato neutro di piombo. Si tratta il precipitato con H_2SO_4 diluito, e si ottiene una soluzione rosso-brillante contenente la materia colorante del vino. È su questa soluzione che si procede al dosamento della enocianina, mediante una soluzione, di permanganato potassico, titolata.

Per stabilire il titolo di corrispondenza fra il permanganato potassico e l' enocia-nanina, l'autore trattò una certa quantità di vino col metodo sopra descritto, poi precipitò con cloruro di bario l'acido solforico e lavato il precipitato, che era tinto in rosso da una certa quantità di materia colorante, fino a tanto che l'eccedente cloruro di bario fu espulso, seccò a 110° e pesò. Asportò indi la materia colorante con acqua acidulatata con H_2SO_4 e dopo aver ben lavato seccò di nuovo il precipitato e pesò, la differenza di peso gli dette quello della enocianina.

Stabilì quindi il titolo; che lo trovò di 1 di permanganato per 1,5 di enocianina.

L'autore dopo che fa conoscere il titolo di enocianina in alcuni vini passa a dire che il suo metodo non è rigorosamente esatto per le molteplici cause di errore, ma che è abbastanza approssimativo.

E. Grassi — *Esperienze sulla fermentazione dei mosti*, p. 83-90.

L'autore di questa memoria si propose di studiare l'influenza dell'alta temperatura sulla fermentazione del mosto. Egli chiuse in alcuni tubi di vetro delle porzioni (cc5) di mosto, poi ne scaldò alcuni a 100° ed altri li lasciò nelle condizioni normali di temperatura. Concentrò infine altre porzioni di mosto e ne riempì dei tubi che sottopose al medesimo trattamento dei primi.

Ecco i resultati, che si debbono dividere in due periodi, ciascuno di 15 giorni; quelli del primo periodo sono i seguenti: i soli tubi, contenenti mosto non sottoposto a verun trattamento, hanno dato fermentazione, gli altri nessun segno di fermentazione.

I risultati del secondo periodo, cioè dei tubi aperti 15 giorni dopo, variano alquanto, infatti i tubi che conteneano il mosto scaldato e concentrato fecero vedere molte muffe, e quelli contenenti mosto, riscaldato a 100°, ma non concentrato, davano indizii di fermentazione, sì per un leggero soffio di gas che si sviluppò alla rottura del tubo, come per la presenza del *Saccaromyces cerevisiae* e di varie altre grosse cellule di forma pressochè sferiva.

L'autore ripetè queste esperienze, ma servendosi di storte onde avere un volume maggiore di aria a contatto del mosto, e meno in qualche storta ebbe risultati eguali ai primi.

Nella seconda parte della memoria l'autore si propose di costatare come riscaldando il mosto, in bottiglie, avvenga assorbimento di ossigeno, e cerca così di rendere plausibile l'ipotesi che il miglioramento del vino sottoposto al riscaldamento si debba all'ossigeno che assorbe e non alla uccisione dei germi secondo la teoria pasteuriana.

E. Grassi — *Una esperienza sulla fermentazione alcoolica*, p. 91-92.

E. Grassi — *Risposta ad una lettera del sig. Negri*, p. 93-95.

I. Macagno — *Nuovi metodi di dosamento del glucosio e del tannino nei vini e nei mosti*, p. 97-112.

Il reattivo di Fehling è stato fino ad ora impiegato a determinare la quantità di glucosio esistente nel vino e nel mosto, ma esso presenta alcuni inconvenienti, agendo nello stesso modo del glucosio molti altri corpi, ed è stato per ciò che l'autore ha cercato un'altra via per simile dosamento.

Il cloruro di mercurio viene ridotto dal glucosio, dando origine a cloruro mercuroso, e la reazione avviene con sufficiente prontezza, anche all'ordinaria temperatura, sempreccbè si tratti di vero glucosio poichè il levulosio e lo zucchero intervertito agiscono sul cloruro mercurico con un po' di stento e richiedono sempre un notevole aumento di temperatura, affinchè la reazione sia completa. Lo zucchero di canna è senza veruna azione sul cloruro mercurico, a meno che non venga man-

tenuto a contatto durante una prolungata ebollizione. Gli altri costituenti del vino non hanno alcuna azione sul reattivo mercurico, salvo la sostanza colorante, la quale non agisce però, quando la soluzione del reattivo è concentrata.

Il metodo dell'A. consiste dunque, nel precipitare il mosto col cloruro di mercurio al 5 p. 0/0 e con una quantità esattamente conosciuta, e dosare poi col joduro di potassio la quantità di cloruro non ridotta dal glucosio. La soluzione di joduro potassico deve avere un titolo del 9 o al massimo del 10 per mille.

Ecco come ci dice l'autore:

Il cloruro mercurico dà un evidentissimo e pronto precipitato quando venga posto a contatto con ioduro di potassio. Il ioduro mercurico, che così necessariamente si forma, è di un colore che varia dal giallo chiaro fino al rosso vivo intenso a seconda del grado di concentrazione delle soluzioni che si adoperano. Esso è solubile in un eccesso di sale mercurico, ed è pure solubile in un eccesso di ioduro di potassio. Se trattiamo adunque una soluzione mercurica con una soluzioue molto allungata di ioduro di K, lasciando cadere goccia a goccia il reattivo, vedremo dapprima formasi un precipitato giallognolo, che scompare agitando; poscia persisterà; acquisterà un color rosso vivo; indi poco a poco andrà scomparendo, sciogliendosi nel joduro di K, ed il liquido ritornerà limpido ed incoloro come prima. Questo sarà il nostro punto di fermata, perocchè molto sicuro ed evidente ed al quale si può giungere con tutta certezza; titoleremo cioè in questo modo con allungata soluzione di joduro di potassio la soluzione mercurica, che serve al dosamento del glucosio, e dopo averne adoperata una certa quantità per analizzare una data porzione di liquido zuccherino, si determinerà allo stesso modo nel liquido la quantità di cloruro mercurico rimasta libera. Sarà così conosciuta per differenza la quantità di soluzione che venne scomposta dal glucosio di cui mediante opportuno coefficiente verrà quindi determinato il peso.

Per tutti i particolari del dosamento rimandiamo il lettore alla memoria originale, come pure saltiamo il metodo per il dosamento del tannino essendo stato accennato nella stessa *Gazzetta Chimica* vol. IV p. 194.

E Grassi — *Il tannino dei vinaccioli,* p. 113-117.

B. SCIACCA.

SOMMARIO DI GIORNALI

Annales de Chemie et de Phisique

1873 t. XXX, Septembre-Décembre

Marignac C. — *Notizie chimiche e cristallografiche su taluni sali del glucinio e dei metalli della cerite,* p. 45-69. Gazz. chim. t. III, p. 230.

Franco D. — *L'acido carbonico del Vesuvio,* p. 87-114.

Lunga memoria nella quale sono riferiti i risultati di molte analisi di gas esalati nel centro del vesuvio, dalle fumarole esistenti alla base del Vesuvio stesso, e nelle correnti di lave eruttate nel 1868 e nel 1871. La memoria è divisa in tre parti: 1° L'acido carbonico nel centro del Vesuvio e nelle bocche centrali di eruzione; 2° L'acido carbonico nelle fumarole delle lave dell'eruzione del 1868; 3° L'acido carbonico nella lava ancora corrente, dell'eruzione del 1871.

L'A. avendo trovato sempre sviluppo di anidride carbonica nelle bocche eruttive

centrali del Vesuvio, tanto allorquando questi era in calma, quanto allorchè era in pieno periodo di eruzione sostiene che debba abbandonarsi l'antica credenza, per cui si ammette che le mofete o lo sviluppo dell'anidride carbonica non si abbia che lungi dal centro vulcanico, dopo le grandi conflagrazioni, e che non rappresenti che l'ultimo sforzo della fase eruttiva.

A. Gelis — *Azione del solfo sull'arsenico*, p. 114-139. (Vedi Gazz. chim. it. 1873 p. 426).

M. Berthelot — *Sulla produzione dell' acido propionico mercè l' ossido carbonico, e sull'alcoolato di bario*, p. 139 144.

M. Berthelot — *Ricerche calorimetriche sullo stato dei corpi nelle dissoluzioni* (4ª *memoria*), p. 145 204.

E. Duvillier — *Azione dell'acido nitrico sul cromato di piombo — Dosagio del solfato piombico contenuto nei cromati di piombo*, p. 208-108. (Vedi Gazz. chim. italiana 1873, p. 431).

E. Peligot — *Sulla ripartizione della potassa e della soda ne' vegetali*, p. 218-229.

A. W. Hofmann — *Sintesi di amine aromatiche per spostamento di atomi nella molecola (Estratto)*, p. 229 236. (Vedi Gazz. chim. it. 1872 p. 432).

J. Wislicenus — *Sugli acidi lattici isomeri (Estratto)*, p. 237-248. (Vedi Gazz. chim. it. 1873, p. 493).

L. Joulin — *Ricerche sulle doppie decomposizioni saline*, 248-288.

E. Marchand — *Misura della forza chimica contenuta nella luce del sole*, p. 302-319. (V. Gazz. chim. t. III, p. 327.

G. A. Hirn — *Memoria sulle proprietà ottiche della fiamma dei corpi in combustione e sulla temperatura del sole*, p. 319-331.

A. Riche — *Ricerche sulle leghe*, p. 331-419.

Interessante memoria ricca di numerosi risultati sperimentali tanto chimici quanto fisici; è impossibile farne un sunto che riesca di qualche utilità, poichè per bene intenderne i particolari non può farsi a meno di non ricorrere alle molte tavole numeriche e figure grafiche, che accompagnano la memoria stessa.

In questo primo lavoro Riche studia principalmente le leghe di rame e stagno, e l'esamina al punto di vista della loro fusibilità, della loro liquefazione e delle modificazioni che prova il loro volume sotto l'influenza della tempera, del rincuocimento e delle azioni meccaniche. In modo più sommario l'A. tratta del rame, delle sue leghe col zinco, con l'alluminio, col nichel e col ferro ed infine compara questi corpi all'acciajo, al ferro ed al vetro, dal punto di vista delle variazioni del volume che la tempera ed il rincuocimento producono in queste diverse sostanze.

M. Berthelot — *Nuove contribuzioni per la storia de' carboni, della grafite e delle meteoriti*, p. 419-431.

É un seguito degli studi già publicati sui diversi studi di esistenza del carbonio, tanto naturali quanto artificiali. e sulle relazioni ch'essi presentano con le combinazioni del carbonio stesso, La presente memoria offre uno speciale interesse per la storia delle meteoriti e per la questione dell' origine della grafite naturale. L' A. ha fatto soggetto di studio il carbonio della meteorite di Cranbourne (Australia) ed è giunto a suo riguardo alla conclusione, che essa debba riguardarsi come carbonio disciolto dal ferro in fusione e separato dalla massa solidificata per opera di un raffreddamento rapidissimo. Siccome la meteorite stessa contiene della pirite associata al carbonio, così l' A. crede che si possa attribuire la formazione di entrambi alla reazione del solfuro di carbonio sul ferro incandescente, tenuto conto del fatto che codesto solfuro dà appunto grafite amorfa, lorchè si decompone. Berthelot ha poi istituito delle ricerche sul carbonio della celebre roccia di Ovifak (Groenlandia) scoperta da Nordenskiöld nel 1870, e ritenuta da questi di origine meteorica, mentre altri la riferiscono alle rocce eruttive. Risulta di una singolare associazione di ferro e di altri metalli con composti ossigenati, solforati, arsenicati differentissimi, stu-

diata principalmente da Daubrée e da Wöhler contiene pure il 4,6 p. 0/0 di carbonio, di cui un terzo sarebbe allo stato di libertà.

Risultò dagli studî di Berthelot che il carbonio della roccia di Ovifak, malgrado la sua associazione col ferro, non è analogo al carbonio della meteorite di Cranbourn; cosichè le condizioni di formazione di codeste due rocce devono essere state essenzialmente distinte, e differenti pure da quelle in cui si formò la meteorite di Orgueil, la sostanza carbonosa della quale è analoga alle materie di origine organica trasformabile anche in carburi liquidi sotto l' influenza idrogenante dell' acido iodidrico.

Le indagini istituite poi dall'A. sopra diverse grafiti naturali, condussero alla conclusione, che queste non costituiscono una sostanza sempre identica. Allorchè la grafite naturale si presenta cristallizzata, si addimostra identica a quella pur cristallizzata dalla ghisa, ma quando la prima è amorfa, allora possono offrirsene parecchie varietà, che si distinguono per i loro prodotti di ossidazione. Tra queste varietà meritano speciale menzione la piombagine e la grafite amorfa della meteorite di Cranbourne; quest'ultima dà un ossido grafitico identico a quello della grafite esagonale, mentre dalla piombagine si ottiene un ossido con proprietà differenti.

Finalmente Berthelot ha esaminato il carbonio che, secondo le belle ricerche di Gruner, si forma ad una temperatura relativamente bassa per la decomposizione dell'ossido di carbonio operata dal ferro o dall' ossido di ferro.

L'A. ha constatato che codesto carbone si comporta come quello combinato col ferro e col manganese, lasciando inoltre come questo, una traccia di ossido grafitico.

L'A. termina la sua memoria, richiamando l'attenzione de' mineralogisti e de' geologi sui fatti nuovamente segnalati, onde trarne profitto per la risoluzione della questione ancora oscura dell'origine delle grafiti naturali.

M. Berthelot — *Formazione dell'acetilene mediante le scariche oscure*, p. 431-432.

L'A. riferisce di aver ottenuto acetilene con l'apparecchio di Babo, in cui la scarica si affettua senza produrre scintille, ma ne ottenne tracce appena sensibili. Nei tubi sottoposti all'azione elettrica faceva percorrere dell' idrogeno carico di vapori idrocarbonati.

Con l'apparecchio Hugens l' A. ottenne maggior quantità di acetilene, che non nel caso precedente, ma sempre tenuissima. Valendosi di quest' apparecchio le scariche elettriche succedevano senza dar luogo a scintille brillantissime, ma però con scintilli e poco luminose, visibili con attenzioni.

Questi risultati pongono in rilievo le differenze che distinguono l' azione chimica della scarica luminosa da quella della scarica oscura.

Infatti la prima dà luogo ad una temperatura più elevata, ed in rapporto con ciò la proporzione dell'acetilene è maggiore; questa circostanza si accorda con la formazione generale dell' acetilene stesso a spese de' composti idrocarbonati scaldati al rosso vivo o al rosso bianco.

M. Berthelot — *Ricerche calorimetriche sullo stato dei corpi nelle dissoluzioni—Sulla costituzione dei sali acidi in dissoluzione (5ª memoria)*, p. 433-442.

M. Berthelot — *Sul bisolfato di potassio anidro e sul calore di dissoluzione dell'anidride solforica*, p. 442-446.

Lorin — *Sulle ossaline; nuova classe di eteri degli alcool poliatomici propriamente detti—Nuova caratteristica di codesti acidi*, p. 447-456.

M. Berthelot — *Ricerche calorimetriche sullo stato dei corpi nelle dissoluzioni (6ª memoria)*, p. 456 539.

E. Jacquemin — *Il pirogallole in presenza dei sali di ferro*, p. 566-571.

Esposizione di parecchie esperienze con cui si addimostra che il pirogallole non colora in azzurro i sali ferrosi, se essi sono perfettamente esenti da sali ferrici.

E. Becquerel — *Osservazioni sulla memoria di E. Marchand relativa alla misura della forza chimica contenuta nella luce del sole*, p. 572-573.

L'A. riconosce la necessità delle osservazioni sugli effetti chimici della luce solare, variabili nel corso di un giorno per diverse circostanze, ma non ammette con Marchand, che facendo queste osservazioni, si determini *l'intensità dell'energia spiegata dalla potenza chimica congiunta alla luce del sole*. Infatti ciascuna sostanza, chimicamente impressionabile alla luce, è sensibile entro limiti differenti di rifrangibilità; e secondo la natura della reazione studiata, ora è la parte violetta, ora la parte azzurra o rossa che è principalmente attiva. Se pertanto il perossalato di ferro si decompone nella parte azzurro-violacea dello spettro, e non dimostra effetti sensibili nella parte rossa, non può trarsene la conclusione, che quest'ultima sia distituita di energia chimica. D'altra parte come misurare l'azione dovuta alla luce col mezzo della quantità di calore equivalente all'azione chimica, quando vi sono effetti fotochimici che sono accompagnati, o da sviluppo o da assorbimento di calore? L'A. ritiene pertanto, che finora, non si possano assimilare tra loro i fatti della quantità del perossalato di ferro decomposto in un certo tempo alla luce solare, e l'energia chimica totale del sole, come sembra sia disposto ad ammettere Marchand.

G. Bellucci.

Journal für praktische Chemie

V. 9 n. 2 e 3, 1874

F. A. Genth — *Del corindone, delle sue trasformazioni e dei minerali che lo accompagnano*, p. 49-112.

Le principali conclusioni che discendono dalle ricerche dell'autore sono le seguenti:

1. Durante i grandi periodi nei quali si sono formati i giacimenti di crisolite cromata (in molti luoghi trasformata in serpentino) una grande quantità di allumina si è separata, e questa ha dato origine alla formazione di moltissimo corindone.

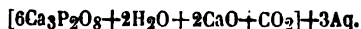
2. Il corindone così formato venne in seguito più o meno modificato e trasformato in diversi minerali, spinello, fibrolite, cianite, e verosimilmente in alcuni feldespati, come in tormalina, damourite, celorite, e margarite.

3. I prodotti di queste trasformazioni ebbero una qualche parte nella formazione dei grandi giacimenti di mica (damourite) e dei clorosciati.

4. In parte poi essi si trasformarono in altri minerali ed in altre roccie e formarono pirofillite, paragonite, beaxite, lazulite ecc.

Dr. F. Wibel — *Della costituzione del fosfato delle ossa, ed in specie della esistenza di una combinazione basica* ($Ca_3P_2O_8+xCaO$), p. 113-182.

Aeby (Gazz. chim. it. t. III, p. 486, 1873) in un suo recente lavoro concludeva che il fosfato delle ossa era una combinazione molto complessa che potea rappresentarsi con la formola:

$$[6Ca_3P_2O_8+2H_2O+2CaO+CO_2]+3Aq.$$

Aeby trasse questa conclusione dai risultati analitici avuti con un osso fossile di elefante, e giustamente Wibel trova da osservare che i fatti allegati da Aeby non provano per niente affatto che il fosfato delle ossa abbia una composizione diversa da quella che gli viene generalmente attribuita da' chimici ($Ca_3P_2O_8$).

Infocando un miscuglio di fosfato neutro di calcio con carbonato di calcio, quest'ultimo sale in parte viene scomposto, e si trasforma in una combinazione che col

trattamento del carbonato di ammonio non ripristina carbonato di calcio; quindi la restituzione del CO_2 non è mai completa. Per conseguenza la determinazione della quantità complessiva delle materie organiche, fatta come fin qui si pratica, nelle ossa nel guano ed in certe fosfati, è inesatta.

I dati su cui basavasi Aeby sono dunque erronei.

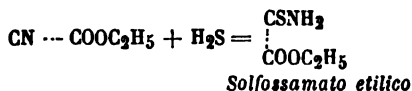
La combinazione basica che si forma per l'azione del calore sopra il fosfato misto a carbonato di calcio, contiene 39,7 (e non 70 0/0) di CO_2; e deve rappresentarsi con la formola $Ca_3P_2O_8 + 1/5\,CaO$ (e non $Ca_3P_2O_8 + 1/3\,CaO$ come vorrebbe Aeby). Nelle esperienze dell'A. un miscuglio di fosfato neutro di calcio, di carbonato dello stesso metallo, e di sostanza organica si è comportato nello stesso modo della sostanza ossea; e senza dubbio da ciò è dimostrato come possibile, che quella sostanza non sia che un misto principalmente costituito dalle tre suindicate materie.

A Weddige — *Di alcune combinazioni solforate derivate dall' acido ossalico*. p. 132 143.

L'A. per l'azione dell'H_2S sopra l'etere etilcianocarbonico ottenne un prodotto, che può riguardarsi come acido ossamico, in cui un atomo d'ossigeno probabilmente del gruppo $CONH_2$. sia sostituito da un atomo di zolfo (Gazz. chim. it. anno III 1873 p. 320). Weddige ha preso questa sostanza come punto di partenza per la formazione di altri solfoderivati dell'acido ossalico.

Solfossamato d'etile (solfossametana). Si ottiene facendo traversare H_2S secco nell'etere cianoetilcarbonico a cui sia stata aggiunta qualche goccia di soluzione alcoolica di AzH_3 (sembra che per iniziare la reazione sia necessario un poco di $(AzH_4)_2S$

$$CN - COOC_2H_5 + H_2S = \begin{array}{l} CSNH_2 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Solfossamato etilico

Forma prismi trasparenti di color giallo citrino, che hanno leggiero odore di zolfo; sciogliesi bene in alcoole, in etere, ed anche nell'acqua a 100°; poco invece nell'acqua a 0°. Sciolto nell'etere etilcianocarbonico si depone in prismi monoclini. Fonde a 63°; ma non può distillar i inalterato.

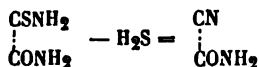
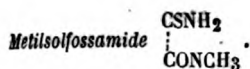
L'idrato di piombo a caldo rigenera etere etilcianocarbonico dal solfossamato etilico; il joduro di metile lo converte in metilsolfossametane: l'etere etilcianocarbonico lo converte in ossametana.

Solfossamati. L'acido solfossamico libero sembra non possa esistere. Il suo etere etilico ora descritto reagisce con la KOH e dà origine al sale potassico $\begin{array}{l} CSNH_2 \\ \vdots \\ COOK \end{array}$ che forma aghi lunghi e gialli, solubili in acqua. Questo sale col AgO_3N dà un precipitato giallo bruno, che poi divien nero: col nitrato mercurioso un precipitato nero; col cloruro mercurico bianco granuloso.

Solfossamide. Aggiungendo alla soluzione alcoolica di etere solfossamico, AzH_3 sciolta pure in alcoole, si depone la solfossamide $\begin{array}{l} CSNH_2 \\ \vdots \\ CONH_2 \end{array}$, che forma prismi giallo citrini senza odore, solubili nell'alcoole a caldo: poco o punto solubili nell'acqua e nell'etere. Il calore la scompone facilmente.

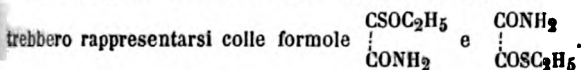
L'idrato di piombo toglie solfo alla solfoamide e la converte probabilmente nell'amide dell'etere cianocarbonico:

$$\begin{array}{l} CSNH_2 \\ \vdots \\ CONH_2 \end{array} - H_2S = \begin{array}{l} CN \\ \vdots \\ CONH_2 \end{array}$$

Metilsolfossamide $\begin{matrix} CSNH_2 \\ \vdots \\ CONCH_3 \end{matrix}$.

Si ottiene facendo reagire sopra la solfossamide la metilamina sciolta nell'alcoole: cristallizza in aghi gialli solubili nell'alcoole bollente.

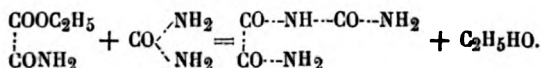
In modo consimile si ottiene l'etilsolfossamide $\begin{matrix} CSNH_2 \\ \vdots \\ CONC_2H_5 \end{matrix}$, che forma aghi più coloriti di giallo della precedente combinazione.

Fenilsolfossamide (ossanilide solforata) $\begin{matrix} CSNH_2 \\ \vdots \\ CONC_6H_5 \end{matrix}$. Producesi nella reazione della solfossimetana coll'anilina. Cristallizza in aghi intensamente gialli e lucenti, fusibili a 132°, solubili nell'alcool bollente.

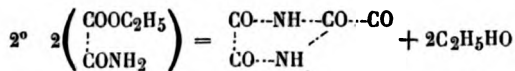
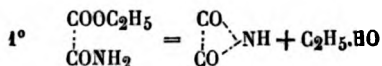
L'A. ritiene che possano esistere due isomeri dell' etere etilsolfossamico, che potrebbero rappresentarsi colle formole $\begin{matrix} CSOC_2H_5 \\ \vdots \\ CONH_2 \end{matrix}$ e $\begin{matrix} CONH_2 \\ \vdots \\ COSC_2H_5 \end{matrix}$.

Ha intrapreso qualche esperienza per riuscire alla preparazione del secondo, facendo agire il solfuro di fosforo con l'etere ossalico; e spera potere in appresso far conoscere i felici effetti ottenuti.

E. Carstanjen — *Sintesi dell'ossaluramide (ossalan) (Notizia preliminare.)*

Fondendo insieme l'urea con l'ossametana si forma ossaluramide:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CONH_2 \end{matrix} + CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CO\cdots NH\cdots CO\cdots NH_2 \\ \vdots \\ CO\cdots NH_2 \end{matrix} + C_2H_5HO.$$

L'ossametana scaldata in tubi chiusi a 220° si scinde in uno de' due seguenti schemi:

$$1^\circ \quad \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CONH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CO \\ \vdots \\ CO \end{matrix}\!\!>NH + C_2H_5.HO$$

$$2^\circ \quad 2\left(\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CONH_2 \end{matrix}\right) = \begin{matrix} CO\cdots NH\cdots CO\cdots CO \\ \vdots \qquad\qquad \diagup \\ CO\cdots NH \end{matrix} + 2C_2H_5HO$$

Il prodotto che ne nascerebbe nel secondo caso sarebbe isomero dell' allossana.

L'urea e la solfurea fuse insieme danno probabilmente cianurea $CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH\cdots CN \end{matrix}$

L'A. studia l'azione dell'ossamide, dell' acetamide sopra l'ossametane, sull'etere allofanico e sull'uretana.

F. Sestini.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft

Anno 7°, 1874, dal N. 1 al N. 5

---

1. **R. Hasenclever** — *Sul processo Deacon per la preparazione del cloro*, p. 2.
Come è noto il processo Deacon consiste nel far passare l'acido cloridrico proveniente dai forni del solfato sodico, in un apparecchio pieno di frammenti di argilla, impregnati di solfato ramico, e scaldato ad una certa temperatura.

Il cloro che si svolge è mischiato ad acido cloridrico non decomposto, a vapor d'acqua e ad aria ricca d'azoto. Questo miscuglio traversa un apparecchio condensatore per ritenere l'acido cloridrico, poi passa sopra dell'acido solforico, e poi sulla calce per fare il cloruro di calce nel modo ordinario.

I dettagli che l'autore fornisce sono relativi all'influenza che esercitano sulla decomposizione dell'acido cloridrico; la temperatura, la composizione del gas che attraversa l'apparecchio e la velocità della corrente gassosa.

Per studiare l'influenza della temperatura si è cercato di mantenere una pressione ed una composizione del gas presso a poco costante; i risultati sono riassunti nel seguente quadro:

HCl % nel miscuglio gassoso	VELOCITA' espressa in metri per secondo	TEMPERATURA in gradi centigradi	HCl % decomposto
35,7	0,0087	378	1,5
32,5	0,009	378	3,6
35,4	0,0104	457	28,1
36,9	0,0087	498	66,2
38,6	0,0095	511	66,1
40,6	0,0093	553	61,2

Il quadro seguente mostra l' influenza della composizione del miscuglio gassoso, restando costanti la temperatura e la velocità:

HCl %	VELOCITA'	TEMPERATURA	HCl DECOMPOSTO
41,9	0,0067	438	26,2
30,0	0,0063	438	40,3
22,0	0,0061	438	60,5
21,5	0,0060	438	62,0
18,9	0,0065	438	69,1
15,7	0,0062	438	83,8

Infine restando costanti la temperatura e la composizione presso a poco costanti, si è determinata l'influenza della velocità:

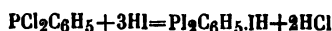
HCl %	VELOCITA' per secondo	RAPPORTO della velocità	TEMPERATURA	HCl DECOMPOSTO
37,2	0,00073	1	438°	42,9
36,0	0,00127	1,74	440,5	43,4
38,8	0,00265	3,63	406,6	28,4
40,4	0,0061	8,38	432	15,2
39,0	0,0093	13,2	438	16,0
40,2	0,038	53,4	438	7,2

Delle esperienze comparative hanno mostrato che i risultati sono i medesimi impiegando frammenti di solfato ramico o delle piccole sfere in argilla impregnate d'una soluzione del sale. La decomposizione dell'acido cloridrico risulta dunque d'una azione di superficie, e bisogna aumentare quindi questa quanto è possibile. Deacon impiega perciò delle sfere di argilla di 1/2 pollice inglese di diametro.

2. **A. Michaelis** — *Sopra i composti fosforici aromatici,* p. 6.

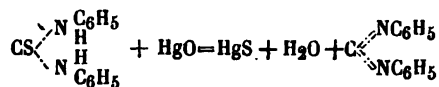
Anilina fosforica. L'autore per ottenere questo composto ha sottoposto ad una azione riducente il cloruro fosfofenilico ; operando con lo zinco e l'acido cloridrico o col ferro e l'acido acetico non ha ottenuto risultati soddisfacenti.

Risultati migliori si ottengono però facendo passare una corrente di acido jodidrico secco sul cloruro fosfofenilico; si svolge acido cloridrico e si produce del jodidrato di fosfofeniljoduro per la reazione seguente:

$$PCl_2C_6H_5+3HI=PI_2C_6H_5.IH+2HCl$$

Quest'ultimo composto per l'azione dell'alcool fornisce poi insieme a joduro di etile ed a benzina, la fenilfosfina o fosfanilina. È questo un corpo che bolle in una corrente d'idrogeno alla temperatura di 160°; ha un odore intenso e molto sgradevole; all'aria si ossida trasformandosi nell'ossidofenilfosfinico corpo ben cristallizzato. La fenilfosfina si scioglie difficilmente nell'acqua e negli acidi; però si combina subito all'acido jodidrico.

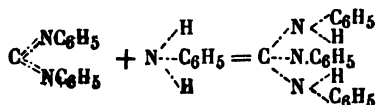
3. **W. Weith** — *Sulla carbodifenilimide,* p. 10.

Si ottiene questo composto per la reazione seguente, aggiungendo dell'ossido di mercurio ad una soluzione calda nella benzina di solfocarbanilide:

$$CS\left\langle\begin{matrix}N\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\\N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}\right. + HgO = HgS + H_2O + C\left\langle\begin{matrix}NC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix}\right.$$

Esso si fonde a 168-170°; sciolto nella benzina e sottoposto all'azione d'una corrente di acido cloridrico dà un precipitato bianco di cloridrato $C_{13}H_{10}N_2.HCl$.

La carbodifenilimide si combina facilmente agli elementi dell'acqua per trasformarsi

in difenilurea. Si combina pure all' anilina e fornisce dell' ortrifenilguanidina per la seguente reazione:

$$C\begin{cases}NC_6H_5\\NC_6H_5\end{cases} + N\begin{cases}H\\C_6H_5\\H\end{cases} = C\begin{cases}N<\begin{smallmatrix}C_6H_5\\H\end{smallmatrix}\\N.C_6H_5\\N<\begin{smallmatrix}H\\C_6H_5\end{smallmatrix}\end{cases}$$

4. **Arno Behr e W. A. van Dorp** — *Sulla costituzione dell' antraoene*, p. 16.

5. **L. Henry** — *Sopra i derivati diallilici*, p. 20.

1. *Ottobromuro propargilico.* L'isomero della benzina, recentemente scoperto dall'autore e chiamato dipropargile è capace di combinarsi direttamente con otto atomi di bromo, e fornisce un composto che cristallizza per lenta evaporazione della sua soluzione nella benzina in prismi o tavole appartenenti al sistema clinoedrico; si fonde a 140-141° e non è volatile senza decomposizione.

2. *Tetrabromuro del diallile bibromurato.* Il diallile bibromurato si combina facilmente con 4 atomi di bromo e fornisce un composto $C_6H_8Br_2Br_4$, il quale si presenta in principio come un liquido denso, che però cristallizza col tempo, ed allora cristallizzato dall'alcoolsi presenta in piccole fogliuzze madreperlacee fusibili a 76-77°.

6. **N. Menschutkin** — *Costituzione dell' acido parabanico e sintesi dei suoi omologhi*, p. 25.

Lo studio dell'acido parabanico porta alla conclusione ch'esso sia monobasico. La trasformazione del suo sale ammonico nell' isomero ossaluramide che trova solo un'analogia in quella del cianato ammonico in urea, rende probabile che nell'acido parabanico vi siano gli elementi dell'acido cianico, quindi esso sarebbe acido ossalmidocianico:

$$(C_2O_2)NH.CNHO$$

L'acido dimetilparabanico (colestrofane) deve considerarsi come l' etere metilico dell'acido metilparabanico, cioè:

$$(C_2O_2)NCH_3.CN(CH_3)O$$

La costituzione di questi composti è confermata dalla loro sintesi per mezzo delle imidi e dell'acido cianico. L'esperienza fu fatta prima di tutto scaldando insieme succinimide ed etere cianico; la reazione è netta e si forma l'etere dell'acido succinoimidocianico.

$$(C_4H_4O_2)HN.CN(C_2H_5)O$$

che cristallizza in grandi foglie fusibili a 91-92°.

Esso si confonde e corrisponde precisamente nelle sue reazioni con l'acido dimetilparabanico.

7. **H. von Gerichten** — *Notizie sopra i solfoderivati del selenio*, p. 26.

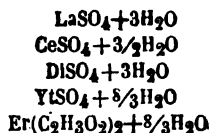
8. **J. Thomsen** — *Calorico di neutralizzazione degli ossidi di lantalio, cerio, didimio, ittrio ed erbio*, p. 31.

I prodotti necessarj a queste esperienze furono dati all' autore dal Dr. Cleve di

Stoccolma, il quale gli fornì 100 grammi di solfato di ciascuno dei quattro metalli prima accennati, ed un poco meno di acetato di erbio. Ammettendo:

$$La=90,2 \quad Ce=92,0 \quad Di=95, \quad Yt=60,4 \quad Er=114,$$

la composizione dei sali cennati viene ad essere rappresentata dalle formole:

$$LaSO_4+3H_2O$$
$$CeSO_4+3/_2H_2O$$
$$DiSO_4+3H_2O$$
$$YtSO_4+8/_3H_2O$$
$$Er(C_2H_3O_2)_2+8/_3H_2O$$

I sali furono sciolti nell'acqua e fu determinato il mutamento calorifico che accompagna questa soluzione, che fu positivo per tutti cinque; il risultato ottenuto col solfato di lantalio è però approssimativo essendocchè questo sale si scioglie lentamente nell'acqua. Le soluzioni furono quindi precipitate con acqua di barite, determinando il fenomeno calorifico corrispondente, e da questo essendo conosciuto il calore di neutralizzazione del solfato baritico se ne deduce quello dei sali in esame. Un'altra parte della soluzione fu precipitata con la quantità equivalente di cloruro baritico, e dal fenomeno calorifico si dedusse il calorico di neutralizzazione dei medesimi ossidi con l'acido cloridrico.

I risultati sono compresi nella seguente tavola, di cui la prima colonna contiene il mutamento calorifico per la precipitazione con la barite, la seconda quella della scomposizione col cloruro di bario, e la terza il calorico di soluzione.

TAVOLA I.

R	$(RAq,\overline{\overline{Ba}}Aq)$	$(RAq,BaCl_2Aq)$	CALORICO DI SOLUZIONE
$LaSO_4$	9432 cal.	6672 cal.	$(LaSO_4.3H_2O,Aq)=+150$ circa
$CeSO_4$	10872	7254	$(CeSO_4 {}^3/_2H_2O,Aq)=+5380$
$DiSO_4$	11178	7380	$(DiSO_4.3H_2O,Aq)=+2100$
$YtSO_4$	11826	7614	$(YtSO_4.{}^8/_3H_2O,Aq)=+3560$
$Er(C_2H_3O_2)_2$	8560	—	$(ErC_4H_6O_4,{}^8/_3H_2O,Aq)=+450$

Ed essendo:

$$(BaAq,SO_3Aq) = 36900$$
$$(BaAq,2ClHAq) = 27780$$
$$(BaAq,2C_2H_4O_2Aq) = 26900$$

Si ottiene per calorico di neutralizzazione degli idrati alla temperatura della esperienza (18°) i risultati seguenti:

TAVOLA II.

	NUMERO ATOMICO	ACIDO SOLFORICO	ACIDO CLORIDRICO	DIFFERENZA
Lantalio	90,2	27470	25020	2450
Cerio	92	26030	24160	1870
Didimio	95	25720	23980	1740
Ittrio	60,4	25070	23570	1500
		per l'acido acetico		
Erbio	114	18340	—	—

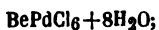
9. **E. Baumann e F. Hoppe-Seyler** — *Sull'acido metilidantoico*, p. 35.

Scaldando per due giorni a circa 40° una soluzione acquosa di sarcosina con cianato potassico ed una equivalonte quantità di solfato ammonico, il liquido acquista reazione acida mentre si svolge dell'ammoniaca; il liquido separato per aggiunta di alcool dalla maggior parte del solfato potassico, quindi trattato con acqua di barite fornisce un sale baritico, il quale scomposto con acido solforico, cede all' etere un acido che ha la composizione del metilidantoico. Esso è facilmente solubile nell'acqua e nell'alcool bollenti, ed identico all' acido ottenuto da Schultzen dall' urina di animali nutriti con sarcosina. Contemporaneamente si formano pure nella reazione cennata urea e metilidantoina.

Lo stesso acido metilidantoico si ottiene pure facendo bollire glicocolla o sarcosina con urea ed un eccesso di acqua di barite.

10. **A. Welkow** — *Cloruro di berillio e palladio*, p. 38.

Si ottiene mischiando le soluzioni di cloruro di glucinio e di palladio e svaporando in presenza dell' acido solforico. Si presenta in tavole quadratiche di color rosso bruno oscuro della composizione:

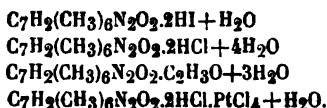
$$BePdCl_6+8H_2O;$$

a 130° perde tutta l'acqua di cristallizzazione.

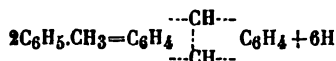
11. **P. Griess** — *Sull'azione del joduro di metile sull'acido diamidobenzoico*, p. 39.

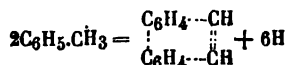
Facendo agire il joduro metilico sull' acido diamidobenzoico, ottenuto riducendo l'acido dinitrobenzoico ordinario, si formano prodotti diversi secondo le proporzioni relative delle sostanze adoperate. In questa nota l' autore descrive l'acido diamidobenzoico seimetilato, che si forma nelle seguenti condizioni:

Si sospende l'acido diamidobenzoico in dieci volte di alcool metilico, quindi si aggiunge una quantità di potassa concentrata, doppia di quella necessaria per neutralizzare l'acido; poi si mischia con 6 molecole di joduro metilico e si abbandona a se stesso; ha luogo allora una reazione con svolgimento di calore ed il liquido diventa acido, per lo che si aggiunge ancora della potassa; dopo 24 ore si filtra dal joduro potassico depostosi, si distilla l'alcool e si tratta il residuo con un eccesso di acido jodidrico; si ottiene così una massa cristallizzata che è jodidrato dell'acido diamidobenzoico seimetilato. Questo composto $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2$ si comporta come una base energica, e perciò si riesce difficilmente a separarlo dall' acido jodidrico; per conseguire tale scopo bisogna trattare il jodidrato con ossido d'argento, ed allora si ottiene l'acido libero sotto forma di fogliuze molto igroscopiche.

L'autore ha ottenuto i seguenti sali:

$$C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2.2HI+H_2O$$
$$C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2.2HCl+4H_2O$$
$$C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2.C_2H_3O+3H_2O$$
$$C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2.2HCl.PtCl_4+H_2O.$$

12. **H. Salkowski** — *Sul nitrofenol e la dinitrobenzina,* p. 42.
13. **C. Graebe** — *Sulla sintesi del fenantrene dal toluene,* p. 48.
Facendo passare il toluene per un tubo arroventato Berthelot ottenne insieme ad altri prodotti, dell' antracene, la cui formazione può rappresentarsi colla seguente equazione:

$$2C_6H_5.CH_3=C_6H_4 \begin{matrix} \text{---}CH\text{---} \\ \vdots \\ \text{---}CH\text{---} \end{matrix} C_6H_4+6H$$

L'autore ha riesaminato questa reazione nella supposizione che dovesse formarsi contemporaneamente del fenantrene nel modo qui sotto indicato:

$$2C_6H_5.CH_3= \begin{matrix} C_6H_4\text{---}CH \\ \vdots \quad\quad \vdots\vdots \\ C_6H_4\text{---}CH \end{matrix} + 6H$$

ed ha infatti potuto estrarre il fenantrene dai prodotti della cennata reazione.
In quanto poi agli altri prodotti ottenuti da Berthelot che sono i seguenti:

1) Benzina
2) Toluene inalterato,
3) Naftalina,
4) Benzile ed isomeri,
5) Antracene,
6) Crisene benzeritrene, ecc.

l'autore dice di non essere riuscito a constatare la presenza della naftalina; mentre ha isolato del difenile ed ha potuto constatare per mezzo dell'ossidazione la esistenza di uno e probabilmente di due ditolili.
14. **C. Graebe** — *Sul comportamento della metildifenilammina con lo scaldamento,* p. 49.
Poichè la difenilammina fornisce per l' azione del calore del carbazol, non sembra improbabile che potesse similmente ottenersi dalla metildifenilammina del carbazol metilato. Però l'esperienza ha dato un risultato contrario; insieme a benzina, anilina, cianuro di fenile, difenilammina e carbazol, si forma una piccola quantità di una base cristallizzata e bollente ad alta temperatura, che sembra identica a quella ottenuta pure in piccola quantità per l'azione del calore sulla anilina.
15. **C. Graebe** — *Sul solfuro difenilenico e sul bisolfuro difenilenico,* p. 50.
I. *Solfuro difenilenico.* Stenhouse per l'azione del calore sul solfuro di fenile aveva ottenuto un composto fusibile a 94° che aveva chiamato solfuro parafenilico credendolo un isomero del primo. Le nuove esperienze dell' autore mostrano che questo composto, pel quale egli ha trovato a 97° il punto di fusione, è del solfuro difenilenico:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \searrow \\ \vdots \quad\quad >S \\ C_6H_4 \nearrow \end{matrix}$$

II. *Bisolfuro difenilenico.* Kekulé e Szuch nella preparazione del solfuro di fenile per l'azione del solfuro di fosforo sul fenol ottennero una sostanza cristallizzata che non esaminarono.

L'autore ha ripreso questo studio ed ha ottenuto un corpo fusibile al 53° e bollente a circa 360°; esso è identico al solfuro fenilenico di Stenhouse ed ha la composizione $C_{12}H_8S_2$.

16. **G. Schultz** — *Sopra i derivati del difenile*, p. 52.

Nitrodifenile $C_{12}H_9NO_2$ Si ottiene trattando il difenile con un eccesso di acido nitrico concentrato a freddo, o facendo agire a caldo la quantità calcolata di acido nitrico sul difenile sciolto nell'acido acetico, o anche trasformando il nitroamidodifenile di Fittig in diazocomposto e scomponendo questo per l'ebollizione con alcool. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool freddo e cristallizza dall'alcool bollente in aghi fusibili a 113°. Ossidato con l'acido cromico dà acido paranitrobenzoico

Amido difenile $C_{12}H_9NH_2$. Si ottiene riducendo il composto precedente con stagno ed acido cloridrico, e cristallizza in fogliuzze fusibili a 49-50°.

Acido difenilmonosolforico, difenilfenol e clorodifenile. I primi due di questi composti sono stati esaminati da Engelhardt e Latschinoff; l'autore per stabilirne la costituzione ha trattato il secondo col percloruro di fosforo, ed ha così ottenuto del clorodifenile fusibile a 75° che fornisce per ossidazione acido paraclorobenzoico.

Da ciò segue che i prodotti monosostituiti del difenile sin ora conosciuti, ad eccezione dell'acido difenilcarbonico ottenuto da Fittig dal fenantrene, appartengono alla serie para. Essi sono i eguenti:

1) Bromodifenile, ottenuto direttamente
2) Nitrodifenile
3) Amidodifenile
4) Acido difenilsolforico
5) Difenilfenol
6) Clorodifenile.
7) Difenilbenzina dalla benzina
8) Acido difenilcarbonico dalla difenilbenzina.

Sulla costituzione dei prodotti bisostituiti è conosciuto fin ora quanto segue:

Il dinitro difenile non è ossidato dall'acido cromico in soluzione acetica; però l'amidonitrodifenile dà acido paranitrobenzoico. L'autore per determinare la posizione dell'altro gruppo nitrico, ha trasformato il nitroamidodifenile in *bromonitrodifenile* $C_{12}H_8Br.NO_2$, sostanza che si presenta in sottili aghi fusibili a 173° e che fornisce all'ossidazione acido paranitrobenzoico e acido parabromobenzoico, ciò che prova che anche il bromo e perciò il gruppo amidico e nitrico corrispondenti si trovano al posto para. Quindi il dinitrodifenile è diparanitrodifenile.

L'autore infine dall'isodinitrodifenile (Fittig) ha ottenuto un amidodinitrodifenile isomero al precedente e fusibile a 92-93°.

17. **Fr. Jenssen** — *Sopra i derivati dell'acido paranitrotoluensolforico*, p. 55.

L'autore ha studiato l'acido paranitrotoluensolforico ottenuto da Beilstein e Kulberg dal paranitrotoluene.

L'acido paranitrotoluensolforico $C_7H_6NO_2SHO_3+2\frac{1}{2}H_2O$ cristallizza dall'acqua in prismi gialli ben definiti, fusibili a 133,5 e che perdono tutta l'acqua a 125°:

Il suo sale baritico $(C_7H_6NO_2SO_3)_2Ba+3H_2O$, perde tutta l'acqua a 190°.

Il sale piombico cristallizza in lunghi aghi contenenti pure $3H_2O$. I sali potassico e ammonico si presentano in aghi sottili e splendenti che sono anidri. Il nitrotoluensolfocloruro cristallizza in tavole rombiche fusibili a 43-45°.

La nitrotoluensolfamide si fonde a 186°.

L'acido paramidotoluensolforico $C_7H_6NH_2SHO_3+H_2O$ cristallizza in prismi romboidali

poco solubili nell'acqua: il suo sale baritico contiene H_2O. L'acido fuso con potassa non dà toluidina. Esso è identico a quello ottenuto da Buff. Trattato con bromo in eccesso si trasforma in acid omonobromoamidotoluensolforico:

$$C_7H_3.NH_2BrSHO_3.$$

L' acido paramidotoluensolforico fu inoltre trasformato in diazocomposto, dal quale furono poi ottenuti gli acido toluensolforico, cresolsolforico e bromo e clorotoluensolforico.

L'acido toluensolforico è identico a quello orto, ottenuto da Wolkow, Hübner, Terry e Post.

L'acido cresolsolforico cristallizza in lunghi aghi bianchi, contenenti $5H_2O$ e fusibili a 98°,5; anidro si fonde a 187-188°. Esso è diverso da quello ottenuto da Malyscheff e da Engelhardt e Latschinoff.

L'acido bromotoluensolforico è identico a quello β ottenuto da Hübner e Retschy. e quello clorotoluensolforico è pure identico a quello β ottenuto da Hübner e Majert.

18. **Th. Petersen** — *Sulla costituzione dei derivati della benzina*, p. 58.

Partendo dalla costituzione degli acidi ftalici ed ossibenzoici, si possono tirare per gli altri prodotti bisostituiti della benzina e specialmente per gli ossifenoli le seguenti conseguenze:

I. *La pirocatechina è con grande probabilità un derivato 1,2 della benzina.*

Infatti:

1) Se si trasforma l'acido anisico in nitroparamidobenzoico, può allora aversi da un lato l'acido nitrobenzoico 1,3 e dall'altro lato della diamidobenzina fusibile a 90° (Salkowski). L'ultima è perciò 1,2.

2) La stessa diamidobenzina può aversi dalla nitrobromobenzina fusibile a 38 dopo averla trasformata nella corrispondente nitroanilina (Zincke e Sintenis).

3) Questa nitrobromobenzina 1,2 fornisce per lo scaldamento con la potassa del nitrofenol volatile, fusibile a 45° (Walker e Zincke).

4) Il nitrofenol volatile fusibile a 45° può trasformarsi in clorofenol bollente a 175° ed in pirocatechina (Faust, Petersen). Perciò sono ambo derivati 1,2.

Da ciò possono anche tirarsi le conseguenze seguenti. Il dinitroclorofenol di Faust e Saame fusibile a 111°, ottenuto dal clorofenol volatile e dal nitrofenol volatile (Faust, Armstrong) contiene Cl e NO_2 ai posti 2 e 6, ed inoltre l'acido picrico che per l'azione del cloro si trasforma in gran parte nello stesso dinitroclorofenol (Petersen) deve contenere due gruppi NO_2 pure ai posti 2 e 6 (essendo OH sempre al posto 1).

II. *L'idrochinone ed il chinone ordinario sono con grande probabilità derivati 1,4 della benzina.*

1) Dalla nitrobromobenzina fusibile a 145° Richter ha ottenuto dibromobenzina fusibile a 89° e V. Meyer acido tereftalico.

2) La nitrobromobenzina fusibile a 145° si forma secondo Griess anche dalla nitroanilina fusibile a 156°, che secondo Hofmann fornisce facilmente ed abbondantemente del chinone.

3) La stessa nitrobromobenzina trattata con potassa si trasforma in nitrofenol non volatile fusibile a 110° (Richter), che Koerner aveva trasformato in amidofenol dal quale si ottiene chinone.

4) Non resta dubbio che la nitrobromobenzina solida 1,4 fusibile a 89°, la diclorobenzina fusibile a 53°, la nitrobromobenzina fusibile a 125° e la nitroclorobenzina fusibile a 84°, corrispondono pure ai posti 1,4. Dall'ultima Beilstein e Kuhlberg hanno ottenuto clorofenol fusibile a 41°, che corrisponde al nitrofenol non volatile fusibile a 110° (Schmitt), di cui i posti 1,4 e la relazione con la serie del chinone furono più sopra dedotte.

Dalla diclorobenzina fusibile a 53° Engelhardt e Latschinoff ottennero il dinitro-

clorofenol di Dubois fusibile a 81°, che l'autore, trasformando il gruppo NO_2 in Cl, aveva pure ottenuto dall'acido picrico. Questi fatti messi in relazione con quelli 1,4) conducono ad ammettere che nel composto di Dubois, essendo OH al posto 1, Cl è al 4 e due gruppi NO_2 ai posti 2 e 6 e che perciò *nell'acido pricrico i tre gruppi* NO_2 *sono ai posti* 2,4 e 6.

Quest'ultima prova può dedursi di un altro modo. Dall'acido nitroanisico (OCH_3 al posto 1, NO_2 al 2, e CO_2H al 4) Salkowski ottenne dinitroanisol (CO_2H è sostituito da NO_2) e dinitroanilina fusibile a 75° (OCH_3 sostituito da NH_2). La stessa dinitroanilina si forma però secondo Clemm dalla dinitrobromobenzina fusibile a 72° e dalla corrispondente dinitroclorobenzina fusibile a 50°, le quali per la sostituzione di OH a Cl o Br forniscono αdinitrofenol fusibile a 114°, cioè 1,2,4, poichè Armstrong la trasformò in dinitroclorofenol di Faust e Saame introducendovi del cloro.

III. Dal I e II si può conchiudere che:

La resorcina con molta probabilità è un derivato della benzina 1,3.

L'autore appoggia questo risultato con altre considerazioni per le quali rimandiamo al lavoro originale.

19. **A. Faust e J. Homeyer** — *Sull'essenza di eucalipto,* p. 63.

Cloez da alcuni anni ha esaminato l'essenza *Eucalyptus grobulus*, dalla quale ha isolato un prodotto bollente a 175° della composizione $C_{12}H_{20}O$ che ha chiamato *eucoliptolio.* Gli autori hanno ripreso questo studio ed hanno trovato che la sostanza di Cloez debitamente purificata non contiene ossigeno ed è un miscuglio di cimene ordinario con terpene.

20. **A. Pinner** — *Scomposizione del dicloroallilene in acido acrilico,* p. 66.

Scaldando del dicloroallilene, ottenuto dal cloral crotonico, a circa 180° con acqua, esso si scioglie; trattando allora la soluzione con nitrato di argento, filtrando dal cloruro di argento che si precipita. e neutralizzando il liquido con cura, si ottiene un sale di argento della composizione dell'acrilato.

21. **L. Henry** — *Sulle cloridrine o cloruri basici degli alcooli poliatomici,* p. 67.

22. **J. Thomsen** — *Sopra i pesi specifici e i volumi delle soluzioni di acido jodico ed iperjodico,* p. 71.

1) Il peso specifico delle soluzioni dell'acido jodico è già stato determinato da Kammerer (Pogg. Annalen 138, 402) però i risultati sono poco esatti. Ecco i risultati ottenuti da Thomsen alla temperatura di 17°.

NUMERO DELLE MOLECOLE d'acqua	PESO specifico	PESO molecolare	VOLUME molecolare	DILATAZIONE dell' acqua
$IO_3H + 10H_2O$	1,6609	356	214,34	34,34
» $+ 20H_2O$	1,3660	536	392,37	32,37
» $+ 40H_2O$	1,1945	896	750,09	30,09
» $+ 80H_2O$	1,1004	1616	1468,5	28,5
» $+ 160H_2O$	1,0512	3056	2907,2	27,2
» $+ 320H_2O$	1,0258	5936	5786,8	26,8

I numeri dell'ultima colonna indicano l'aumento del volume dell'acqua se si scioglie in essa una molecola di acido jodico, e poichè questi numeri diminuiscono, crescendo la quantità dell'acqua, ciò significa che ha luogo una contrazione mischiando con acqua una soluzione di acido jodico.

Se si rappresenta la composizione delle soluzioni dell'acido jodico con la formola IO_3H+aH_2O, allora i volumi di questa soluzione possono rappresentarsi con la formola empirica:

$$Va = 18.a + 39.1 - \frac{a}{a+18} \cdot 13,1$$

2) Per l'acido iperjodico l'autore ha ottenuto i risultati seguenti alla medesima temperatura di 17°,

NUMERO DELLE MOLECOLE d'acqua	PESO specifico	PESO molecolare	VOLUME molecolare	DILATAZIONE dell'acqua
$IO_6H_5+20H_2O$	1,4008	588	419,77	59,77
— 40 —	1,2165	948	779,30	59,30
— 80 —	1,1121	1668	1499,9	59,99
— 160 —	1,0570	3108	2940,2	60,2
— 320 —	1,0288	5988	5820,0	60,0

L'ultima colonna mostra che per la soluzione dell'acido iperjodico nell'acqua il volume di questa si aumenta di una quantità quasi costante per ciascuna molecola d'acido che si scioglie. Il volume della soluzione di composizione $IO_6H_5+aH_2O$ è quindi:

$$Va = 18a + 59,6$$

23. **J. Thomsen** — *Sulla preparazione del perossido d'idrogeno*, p. 74.

Del perossido di bario ben polverizzato o del così detto idrato commerciale si scioglie in acido cloridrico diluito sino a che l' acido sia quasi neutralizzato. Al liquido filtrato e raffreddato si aggiunge quindi tanta acqua di barite che basti a precipitare gli ossidi estranei e l' acido silicico e cominci a precipitare dell' idrato di perossido di bario. Quindi si filtra e si precipita con una soluzione concentrata di barite il perossido di bario idrato; il precipitato cristallino si raccoglie sopra un filtro e si lava sino a che non contenga più acido cloridrico.

Per preparare poi l' acqua ossigenata deve introdursi l' idrato precedente ancora umido nell'acido solforico diluito agitando continuamente; si aggiunge tanto idrato di perossido da lasciare la soluzione ancora un poco acida, quindi si filtra e dalla soluzione si eliminano le ultime tracce di acido solforico per mezzo dell' acqua di barite.

24. **J. Thomsen** — *Cloroplatinato di glucino*, p. 75.

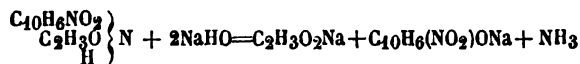
Questo sale descritto da Welkow (Gazz. chim. t. IV, p. 216) era già stato descritto dall'autore nel 1870 (*Berichte*, p. 827).

25. **Al. Naumann** — *Sull'influenza della temperatura sullo svolgimento di calore nei processi chimici*, p. 75.

26. **P. Wagner** — *Sul disuguale comportamento delle nitroamine isomere sotto l'influenza degli alcali*, p. 76.

Andreoni e Biederman hanno mostrato tempo fa (Gazz. chim. t. III, p. 441) che

la nitroacetonaftilammina bollita con idrato sodico forniva acetato sodico, nitronaftol ed ammoniaca nel modo indicato dalla seguente reazione:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N + 2NaHO = C_2H_3O_2Na + C_{10}H_6(NO_2)ONa + NH_3$$

L'autore sottoponendo allo stesso trattamento la nitronaftilammina derivata dalla dinitronaftalina, non ha osservato formazione del corrispondente nitronaftol ed appena un leggiero svolgimento di ammoniaca. Allora ha esaminato nello stesso senso le due nitroaniline.

Il nitroacetoanilide bollito con soda per lungo tempo si scompone nel senso della reazione osservata da Andreoni e Biedermann e fornisce dell'ortonitrofenol; mentre la nitroanilina ottenuta per riduzione della binitrobenzina non fornisce un nitrofenol precisamente come avviene nella serie della naftalina.

27. **A. W. Hofmann** — *Studj sul corulignone*, p. 78.

L'autore ha avuto da una fabbrica di spirito di legno, una sostanza oleosa bollente ad alta temperatura che in contatto di una soluzione di soda si rapprendeva in una massa cristallina bruna: da essa ha isolato un olio incoloro, di odore di creosato, bollente a 270°, e che fornisce all'ossidazione del corulignone, insieme ad un'altra sostanza che cristallizza in grossi aghi gialli.

28. **H. Schiff** — *Corrispondenza di Firenze del* 3 *gennaro* 1874, p. 80.

Oltre alle cose pubblicate nella *Gazz. chim.* questa corrispondenza contiene le cose seguenti:

1. Paternò e Fileti riducendo l'acido nitro-cuminico hanno osservato la formazione di due acidi amidocuminici isomeri, uno fusibile a 104°,4, l'altro a 129°.

2. Paternò e Mazzara per l'azione del bromo sull'acetato fenilico hanno ottenuto un prodotto monobromurato bollente a 245-250°; il quale trattato con la potassa fornisce un bromofenol liquido bollente a 239°, che per l'azione dell'acido nitrico si trasforma in un miscuglio dei due bromonitrofenoli conosciuti.

3. G. Tasca-Lanza scaldando la tribenzilammina con joduro etilico, ha ottenuto un joduro ben cristallizzato e fusibile a 190°, il quale per l'azione dell'ossido d'argento non si trasforma nel corrispondente idrato, ma si decompone in alcool e tribenzilammina.

29. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti Giornali di chimica (27 dicembre 15 gnnaro 74)*, p. 88.

30. **J. Vogel** — *Sulle vibrazioni nell'azione chimica dello spettro solare e sopra un apparecchio per la loro misura*, p. 88.

31. **J. Vohlard** — *Solfourea e guanidina*, p. 92.

L'autore volendo preparare la solfurea per lo scaldamento a 170° per molte ore del solfocianato ammonico, ha osservato che la trasformazione avviene solo in piccola quantità. Questo fatto è spiegato dall'altro che la solfurea scaldata a 160-170° per alcune ore subisce la trasformazione inversa e si trasforma parzialmente in solfocianato ammonico. Il processo della trasformazione di questi due corpi l'uno nell'altro è quindi simile ai processi di dissociazione.

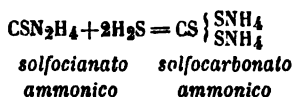
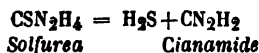
L'autore ha esaminato con cura l'azione del calore sul solfocianato ammonico, ed ha trovato che durante questo scaldamento la massa perde di peso e si forma un sublimato che per uno scaldamento a 185° per 15 a 20 ore varia dal 34 a 38 p. % della sostanza impiegata. L'autore ha trovato che in tal caso avviene una completa decomposizione: il residuo è formato di solfocianato di guanidina, ed il sublimato è solfocarbonato ammonico (sale rosso di Zeise). La reazione può quindi esprimersi colla seguente equazione:

$$5CNSNH_4 = 2CNSCN_3H_6 + CS_3N_2H_8.$$

Ammettendo però che prima il solfocianato ammonico si trasforma in solfurea, la quale perdendo per lo scaldamento H_2S fornisce della cianamide, la quale al momento della sua formazione dia per la combinazione col solfocianato ammonico, il solfocianatodi guanidina. La formazione del sale di Zeise si spiega poi facilmente considerando che esso è essenzialmente costituito dagli elementi dell' idrogeno solforato e del solfocianato ammonico. Secondo queste interpretazioni il processo può esprimersi colle equazioni seguenti:

$$\underset{\textit{Solfurea}}{CSN_2H_4} = H_2S + \underset{\textit{Cianamide}}{CN_2H_2}$$

$$\underset{\textit{cianamide}}{CN_2H_2} + \underset{\textit{solfocianato ammonico}}{CN.S.NH_5} = \underset{\textit{solfocianato di guanidina}}{CNS.CN_3H_6}$$

$$\underset{\textit{solfocianato ammonico}}{CSN_2H_4 + 2H_2S} = \underset{\textit{solfocarbonato ammonico}}{CS\left\{\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\end{matrix}\right.}$$

La interpretazione precedente è stata poi confermata dall' autore avendo trovato che la cianamide e il solfocianato ammonico scaldati insieme per alcune ore a 100° si combinano e forniscono il sale di guanidina.

32. **J. Vohlard** — *Sulla cianamide*, p. 100.

33. **V. Wartha** — *Comunicazione preliminare sulla produzione di costanti fiamme normali*, p. 103.

34. **O. Hesse** — *Osservazioni sulle basi dell'oppio*, p. 105.

La narceina cristallizzata dalla sua soluzione acquosa a 60° contiene $2H_2O$, che perde a 100°; scaldata a 140° perde però ancora una molecola di acqua e si trasforma in un' altra sostanza molto simile a quella ottenuta da Wright scaldando il cloridrato di narceina a 100°

35. **H. Vohl** — *Notizia sopra i nitrocomposti dell'inosite*, p. 106.

Trattando l'inosite con acido nitrico concentrato o con un miscuglio di un volume di acido nitrico e 2 vol. di acido solforico concentrato, si forma dell' inosite seinitrata:

$$C_6H_6(NO_2)_6O_6$$

che cristallizza dall' alcool bollente in tavole rombiche; le acque madri alcooliche contengono poi dell'inosite trinitrica:

$$C_6H_9(NO_2)_3O_6$$

che si depone in belli aghi aggruppati concentricamente.

36. **B. Niederstadt** — *Fosforite di Estremadura*, p. 107.

37. **J. V. Janovsky** — *Analisi di un minerale di Orawicza*, p. 109.

38. **P. Jannasch** — *Ossidazione con acido cromico dell' acido ortotoluico ottenuto della dimetilbenzina sintetica liquida*, p. 110.

L'acido ortotoluico non fornisce all'ossidazione dell'acido isoftalico, ma forse dell'acido ftalico il quale viene ulteriormente ossidato.

J. Thomsen — *Sulla basicità e la costituzione dell'acido jodico*, p. 112.

L'autore viene alla conclusione che l' acido jodico è bibasico e corrisponde alla formola $I_2O_6H_2$.

40. **M. Traube** — *Sulla teoria dell'azione dei fermenti*, p. 115.

L'autore in una memoria "Sulla teoria dell'azione dei fermenti" pubblicata a Berlino nel 1858 spiegava l'azione del *lievito* e di simili fermenti per la loro avidità per l'ossigeno. Partendo da questa spiegazione, ci era da supporre, che anche delle sostanze inorganiche, dotate di potere assorbente per l' ossigeno in condizioni determinate avrebbero dovuto agire sullo zucchero come il *lievito*. Una serie di esperienze con corpi di tal natura fatte a diverse temperarure, ha fatto infatti conoscere all'autore, che il nero di platino, ad una temperatura di 150-160° scompone lo zucchero in soluzione acquosa. Si forma da una parte anidride carbonica pura e dell'altra parte un liquido volatile di odore di etere acetico e che fornisce la nota reazione del jodoformio.

Senza la presenza del nero di platino lo zucchero in soluzione acquosa non subisce una decomposizione simile, solo ad una temperatura ancora più alta (170-180°). dà un precipitato fioccoso senza svolgimento gassoso.

41. **E. Salkowski** — *Sull'azione del cianato potassico sulla sarcosina*, p. 116.

42. **A. Henninger** — *Corrispandnza di Parigi del 17 gennaro 1874*, p. 119.

43. **A. Kuehlberg** — *Corrispondenza di Petroburgo del 13/15 dicembre e 10/22 gennaro 1874*, p. 125.

Lasarenko ha esaminato il cetene che si ottiene dal spermaceti e dall' alcool cetilico; egli ne ha determinato prima di ogni altro le proprietà fisiche, la densità di vapore ed il coefficiente di dilatazione. Trattato con anidride solforica fornisce un acido cetensolforico, fusibile a 18°, insolubile nell' acqua e solubile in tutte le proporzioni nell'alcool e nell'etere; il sale potassico di quest'acido cristallizza in fogliuzze splendenti della composizione $C_{16}H_{31}SO_3K$, fusibili a 105-110° e solubili in 98-99 p. d'acqua.

Dianin continuando le osservazioni precedenti intorno alla reazione fra il cloruro ferrico ed i naftoli isomeri (Gazz. chim. t. IV, p. 155) ha trovato che i prodotti di ossidazione dei naftoli, cioè i composti $C_{20}H_{14}O_2$ α e β, sono dei dinaftoli, poichè trattando con cloruro di benzoile quello β si formano due derivati $C_{20}H_{13}(C_7H_5O)O_2$ e $C_{20}H_{12}(C_7H_5O)_2O_2$, il primo fusibile a 204°, il secondo a 160°.

Orlowsky: *Sul terebene ed il cimene dall'essenza di terebentina.*

Wreden: *Sull'essaidroisoxilene.*

W. Markownikoff: *Sul terzo isomero acido pirotartrico.*

Dr. Mendelejeff: *Sulla rottura dei tubi di vetro.*

G. Gustavson mischiando del CCl_4 diluito con un egual volume di CS_2 con una soluzione satura di joduro alluminico nel solfuro di carbonio, ottenne dei cristalli rossi che contengono jodio e carbonio; la determinazione del jodio diede numeri che corrispondono alla composizione del joduro carbonio, ed inoltre il nuovo composto per l'azione del cloro si trasforma in CCl_4.

N. Mentschutkin ha continuato le sue ricerche sull'acido dimetilparabanico.

D. Mendejeff fa la critica al lavoro di Groshaus sulla natura degli elementi.

44. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 31 gennaro 1874.*

Tommasi e Meldola: *Azione del cloruro di tricloracetile sull'anilina.* Si forma feniltricloroacetamide che trattata con acido nitrico fumante fornisce un derivato binitrato.

Armstrong: *Azione dell'etilato sodico sull'etere ossalico ed altri sali di etile.*

E. Neison: *Sull'acido sebacico.* Fu ottenuto saponificando con la soda l' olio di ricino.

Si presenta in piccoli cristalli, che si sciolgono in 22 p. d' acqua bollente, e sono solubilissimi nell'alcool e l'etere. L'acido sebacico resiste all'azione prolungata del-

l'acido nitrico bollente, e non è alterato dal bicromato potassico e l'acido solforico.

L'autore ne ha esaminato molti sali.

Maxwell Simpson: *Sul bromuro di jodio.* Si combina all'etilene e fornisce un jodobromuro C_2H_4BrI bollente fra 162 e 167° e fusibile a 28°; col propilene si ottiene un composto simile; col bromuro di vinile si produce il composto $C_2H_3Br_2I$.

Stenhouse: *Derivati jodurati dell'orcina.* L'autore fornisce dei dettagli sulla preparazione della monojodorcina e della monojodoresorcina.

45. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 131.

46. *Titoli della memoria pubblicate nei recenti Giornali di Chimica*, p. 135.

47. **Br. Radziszewski** — *Sulla costituzione del fenilbromoetile e dell' idrocarburo che ne deriva*, p. 140.

L'autore aveva precedentemente mostrato che per l'azione del bromo sull'etilbenzina si otteneva fenilbromoetile e bromuro di stirol, e che il primo si scomponeva per la distillazione in stirol e HBr. L'autore continuando queste ricerche ha preparato partendo dal fenilbromoetile col processo di Zincke, l'idrocarburo:

$$C_5H_5\text{---}C_2H_4\text{---}C_6H_4\text{---}C_2H_5$$

il quale all' ossidazione insieme a piccole quantità di acido benzoico e tereftalico, fornisce principalmente dell'acido parabenzoilbenzoico:

$$C_6H_5.CO.CO.C_6H_4.CO.OH$$

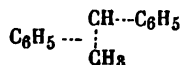
L'autore inoltre per meglio stabilire la costituzione del fenilbromoetile ha cercato di trasformarlo nel corrispondente alcool; a questo scopo lo ha trattato con acido acetico ed acetato d'argento ed ha così ottenuto, insieme a piccole quantità di stirol, un acetato che dopo molte distillazioni frazionate bolle a 213-216°; questo trattato con una soluzione alcoolica concentrata di potassa fornisce stirol e metastirol, però dà il corrispondente alcool quando viene trattato con una soluzione aquosa di soda caustica e con alcool: il nuovo alcool così ottenuto bolle a 202-204°, ed ossidato non fornisce acido fenilacetico, ma un liquido neutro che è senza dubbio acetofenone; esso è quindi un alcool secondario ed è identico a quello ottenuto da Emmerling ed Engler per l'azione dell'amalgama di sodio sull'acetofenone, come fu provato direttamente.

Il fenilbromoetile ha quindi la formola:

$$C_6H_5.CHBr.CH_3$$

Il fenilbromoetile trattato con cianuro potassico in soluzione alcoolica, dà stirol, metastirol ed una piccolissima quantità di un nitrile.

Trattato con la benzina e lo zinco dà facilmente un idrocarburo $C_{14}H_{14}$, identico al difeniletane recentemente ottenuto da Goldschmiedt, al quale perciò spetta la formola:

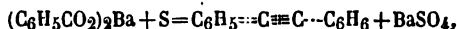
$$C_6H_5\text{---}\begin{matrix}CH\text{---}C_6H_5\\ \vdots \\ CH_3\end{matrix}$$

48. **Br. Radziszewski e A. Sokolowski** — *Sull' azione del solfo sul benzoato di bario*, p. 143.

Recentemente uno degli autori aveva mostrato che per l'azione dello zolfo sul fenilacetotato baritico si formava stilbene, mentre si svolgeva dell'idrogeno solforato; l'esame del residuo avendo poi mostrato che era principalmente formato di carbonio

e solfuro baritico, senza solfato, la reazione può spiegarsi nel modo seguente, se si considera il carbonio come proveniente da una decomposizione secondaria:

$$(C_6H_5.CH_2.CO_2)_2Ba+S_2=C_6H_5.CH{=}CH{-}C_6H_5+BaS+H_2S+2CO_2$$

Siccome questa reazione sta in contraddizione all'osservazione di Pfankuch secondo il quale distillando benzoato baritico e solfo si forma tolane per la reazione seguente:

$$(C_6H_5CO_2)_2Ba+S=C_6H_5{-}C\equiv C{-}C_6H_6+BaSO_4,$$

così gli autori han rispettato anche questa esperienza e sono venuti alla conclusione che in nessun caso si forma tolane; la reazione e del resto molto complessa e i prodotti variano secondo le condizioni nella loro quantità relativa. Prendono origine

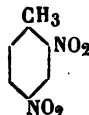
1) Benzina,
2) Acido benzoico (e forse anche aldeide benzoica)
3) Difenile,
4) Benzofenone,
5) Un composto contenente zolfo e bollente ad alta temperatura,
6) Il residuo della storta contiene solfo e solfuro baritico,
7) Nella distillazione si svolgono diversi gaz fra i quali CO_2 e H_2S.

49. **E. v. Gorup-Besanez** — *Sulla presenza della leucina insieme all' asparagina nei semi delle vecce*, p. 116.

L'autore ha trovato insieme all'asparagina delle quantità considerevoli di leucina nella decozione dei semi delle vecce germogliate nell'oscurità.

50. **C. Wurster** — *Costituzione della dinitrobenzina*, p. 148.

L'autore ossidando il dinitrotoluene, il quale potendosi ottenere come è noto per ulteriore nitrazione tanto dal paranitrotoluene quanto dall'ortonitrotoluene, ha la costituzione:

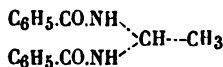
CH_3 (ring) with NO_2 ortho and NO_2 para

riducendo l'acido dinitrobenzoico che ne deriva ed eliminando quindi il gruppo carbossile dall'acido diamidobenzoico (questa reazione avviene contemporaneamente alla precedente, quando si tratta l' acido dinitrobenzoico con stagno ed acido cloridrico) ha ottenuto della fenilendiamina identica alla paradifenilendiamina che si ottiene dalla dinitrobenzina; ciò prova che nella dinitrobenzina, come nei dinitrotoluene, i due gruppi NO_2 occupano i posti 1,3.

51. **C. Rammelsberg** — *Sulle relazioni chimiche e cristallografiche dei composti di solfo, arsenico e di solfo ed arsenico*, p. 152.

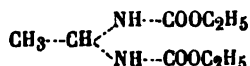
52. **J. Moritz** — *Sulla fermentazione*, p. 156.

53. **M. Nencki** — *Sopra alcuni composti dell'aldeide*, p. 158.

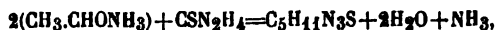
Se si mischia benzamide con aldeide e si aggiungono alcune gocce di acido cloridrico diluito allora la benzamide si scioglie nell'aldeide con elevazione di temperatura e pel raffreddamento si ottiene una massa cristallina di *etilidenbenzamide*:

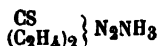
$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH \end{matrix} > CH{-}CH_3$$

Essa e poco solubile nell'acqua bollente, si scioglie facilmente nell'etere e nell'alcol bollente dal quale cristallizza in aghi rombici bianchi; si fonde a 188°.

In modo simile l'aldeide agisce con l'uretana formando l'etilidenuretana:

$$CH_3\text{---}CH\begin{matrix}\diagup NH\text{---}COOC_2H_5\\ \diagdown NH\text{---}COOC_2H_5\end{matrix}$$

sostanza cristallizzata, facilmente solubile nell'etere, l'alcool e l'acqua bollente e fusibile a 126°.

Riscaldando la solfurea con aldeide in tubi chiusi Reynolds ha ottenuto l'etilidensolfurea $\left.\begin{matrix}CS\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, l'autore scaldando in una capsula una soluzione di solfurea con aldeidato ammonico ha ottenuto un composto della formola $C_5H_{11}N_3S$, la cui formazione può interpretarsi con l'equazione seguente:

$$2(CH_3.CHONH_3)+CSN_2H_4=C_5H_{11}N_3S+2H_2O+NH_3,$$

e che può considerarsi come il composto ammonico della dietilidensolfurea:

$$\left.\begin{matrix}CS\\ (C_2H_4)_2\end{matrix}\right\} N_2NH_3$$

Questa sostanza è poco solubile nell'acqua bollente, insolubile nell'alcool freddo e nell'etere e si fonde a 180°.

54. **J. Post e F. Brackebusch** — *Sopra gli acidi fenolsolforici sostituiti*, p. 163.

Nella nitrazione del fenol era sorto il dubbio che si formasse un terzo isomero fondente a più bassa temperatura dei due conosciuti; però un attento studio ha mostrato che la nuova sostanza era mischiata col nitroderivato di un omologo del fenol; forse del nitrocresol, dal quale non poteva separarsi.

Gli autori hanno pure esaminato la nitrazione dell' acido metafenolsolforico, per vedere se si forma un acido identico a quello ottenuto dall'ortonitrofenol e l'acido solforico; però le esperienze non sono ancora complete.

Essi hanno inoltre determinata la solubilità degli acidi amidofenolsolforici, ottenuti per l'azione dell'acido solforico sugli amidofenol o riducendo gli acidi nitrofenolsolforici ed hanno avuto i seguenti risultati:

100 p. di acqua sciolgono	0,00567	dell'acido ottenuto dall'ortoamidofenol
» » »	0,00789	riducendo l'acido ortonitrofenolsolforico
» » »	0,0096	ottenuto riducendo l'acido nitrofenolsolforico dai nitrofenol volatite
» » »	0,010187	ottenuto dall' amidofenol corrispondente al nitrofenol volatile

Gli autori hanno inoltre fatto delle esperienze per introdurre il jodio e il bromo negli acidi amidofenolsolforici.

55. **J. Post e F. Brackebusch** — *Sugli acidi bromo e jodonitrofenolsolforico dal cosidetto ortonitrofenol*, p. 167.

I. *Acido jodonitrofenolsolforico.* Si ottiene insieme a del nitrodijodofenol per l'azione del jodio sull'acido nitrofenolsolforico in soluzione alcoolica.

L'autore ne ha esaminato i sali di ammonio, calcio, bario, piombo.

Il nitrodijodofenol si fonde a 157-158° ed è identico a quello ottenuto da Koerner per l'azione del jodio e dell'acido jodico sul nitrofenol volatile.

II. *Acido bromonitrofenolsolforico.* Si ottiene come il corrispondente derivato jodu-

rato; contemporaneamente si forma bibromonitrofenol fusibile a 144°, ed identico a quello ottenuto da Brunck dall'ortonitrofenol (p. di fus. 141°).

56. **H. Kaemmerer** — *Una esperienza di corso sul potassio*, p. 170.

57. **A. Osten** — *Derivati del difenile*, p. 170.

Mononitrodifenile $C_6H_5.C_6H_4NO_2$. Trattando 5 p. di difenile sospeso in 40 p. di acido acetico con 4 p. di acido nitrico fumante, diluito con 44 p. di acido acetico, e raffreddando il difenile si scioglie e dopo poco tempo si depongono cristalli del mononitroderivato. Questo allostato puro forma lunghi aghi scoloriti, fusibili a 113°, insolubili nell'acqua, poco nell'alcool.

Monoamidodifenile $C_6H_5.C_6H_4.NH_2$. Si ottiene riducendo con stagno ed acido cloridrico la soluzione alcoolica del nitroderivato, trattando con H_2S, e quindi con soda e distillando. La base posta in libertà è trasportata dal vapor d'acqua, e forma delle fogliuzze splendenti fusibili a 48-49°; è identica alla xenilamina di Hofmann, come mostra l'esame comparatico dei sali delle due basi.

Difenilmonoossidrilico $C_6H_5.C_6H_4.OH$. Fu ottenuto per l'azione del nitrito potassico sul solfato del monoanidrodifenile. Cristallizza in fogliuzze splendenti colorite.

Acetamidodifenile $C_6H_5.C_6H_4NH.COCH_3$ si forma facendo bollire lungamente l'amidodifenile con acido acetico e costituisce lunghi aghi incolori fusibili a 167°.

58. **Al. Naumann** — *Sulle differenze nei punti di ebollizione dei corpi metameri*, p. 173.

59. **H. Wichelhaus** — *Sulle sostanze coloranti del cresol*, p. 176.

60. **R. Fittig** — *Sul terzo nitrofenol corrispondente alla dinitrobenzina*, p. 179.

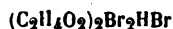
Come è noto Griess non è riuscito dalle due isomere diazonitrobenzine ad ottenere i corrispondenti nitrofenoli per la decomposizione con l'acqua.

L'autore ripetendo queste esperienze è pervenuto a risultati migliori. Della paranitroanilina dalla dinitrobenzina fu trasformata nel nitrato del diazocomposto e questo scaldato con acqua e portato all'ebollizione per breve tempo. Dopo il raffreddamento la soluzione fu filtrata dai corpi resinosi depostisi, e quindi agitata con etere; il quale per lo svaporamento lascia il dinitrofenol che si termina di purificare cristallizzandolo dall'acqua bollente o dall'alcool. Questo nitrofenol è diverso dai due ch'erano sinora noti e si fonde a 95-96°. Post aveva da un certo tempo descritto un terzo nitrofenol fusibile fra —7° e + 2° (Gazz. chim. t. III, p. 445).

L'autore aggiunge a questa memoria delle considerazioni piuttosto estese sulla costituzione dei corpi aromatici, per le quali rimandiamo alla memoria originale.

61. **A. Steiner** — *Sopra un composto molecolare dell'acido acetico col bromo e l'acido bromidrico*, p. 184,

Nella preparazione dell'acido bromoacetico si osserva che il miscuglio si rapprende in una massa di aghi pel raffreddamento: l'autore ha mostrato che in queste condizioni si forma un composto fusibile a +8° della composizione:

$$(C_2H_4O_2)_2Br_2HBr$$

il quale può anche prepararsi aggiungendo bromo a dell'acido acetico saturo d'acido bromidrico.

62. **A. Steiner** — *Nuova sintesi dell'acido succinico*, p. 184.

Si ottiene l'acido succinico scaldando in tubi chiusi a 130° l'acido bromacetico con argento.

63. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi dell'11 febbraro 1874*, p. 185.

64. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 192.

65. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti Giornali di chimica*, p. 196.

66. **E. Schmidt** — *Sul nitroantracene*, p. 200.

L'autore aveva descritto precedentemente (Gazz. chim. t. III, p. 54) come derivato del mononitroantracene un idrocarburo isomero dell'antracene; ora però un attento

studio del mononitroantracene di Bolley e **Tuchschmid** gli ha mostrato ch'esso non è un nitroderivato dell'antracene ma un composto doppio di dinitroantrachinone con crisene, e conseguentemente che il supposto isomero dell'antracene non era altro che del crisene puro.

Anche il nitroantracene preparato col processo di L. Phipson (Comptes Rendus, 1873) deve essere considerato come un miscuglio di antrachinone e dinitroantrachinone.

67. **E. Schmidt** — *Sulla preparazione del fenantrene puro,* p. 205.

Ossidando con acido nitrico il miscuglio di antracene e fenantrene in soluzione alcoolica, e lasciando raffreddare si depone prima l'antrachinone ed il dinitroantrachinone, ed il fenantrene resta inalterato nella soluzione alcoolica.

68. **Al. Naumann** — *Sull'influenza del posto dell'ossigeno sul punto di ebollizione,* p. 206.

L'esame delle tavole che seguono mostra che: quanto più nei corpi metameri dello stesso carattere chimico e di struttura corrispondente la catena con l'ossigeno si trova legata verso il mezzo tanto più è basso il loro punto di ebollizione:

	Alcoli normali		Punto di ebollizione
$C_4H_{10}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$	Alcool butilico normale primario	116°
	$CH_3.CH_2.CH(OH).CH_3$	Alcool butilico normale secondario	99°
$C_5H_{12}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$	Alcool amilico normale primario	137°
	$CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$	Metilpropilcarbinol	120-123°
$C_6H_{14}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2CH_2.CH_2(OH)$	Alcool essilico normale primario	150-156°,6
	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$	Metilbutilcarbinol	140-142°

	Isoalcoli		
$C_5H_{12}O$	$(H_3C)_2>CH.CH_2.CH_2(OH)$	Alcool amilico di fermentazione	128-132°
	$(H_3C)_2>CH.CH(OH).CH_3$	Metilpseudopropilcarbinol	104-108°
	$(H_3C)_2>C(OH).CH_2.CH_3$	Dimetiletilcarbinol	98°,5-102°

	Eteri normali misti		
$C_4H_{10}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.O.CH_3$	Etere propilmetilico	49-52°
	$CH_3.CH_2.O.CH_2.CH_3$	Etere dietilico	35°,5
$C_6H_{14}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_3$	Etere etilbutilico	91°.7
	$CH_3.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.CH_3$	Etere dipropilico	85-86°

Isoeteri misti

$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}>CH.CH_2.CH_2.O.CH_3$	Etere metilisoamilico	92°
$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}>CH.CH_2.O.CH_2.CH_3$	Etere etilisobutilico	78-80°

Eteri composti

$C_5H_{10}O_2$	$CH_3.\underset{O}{\overset{}{C}}.O.CH_2.CH_2.CH_3$	Acetato propilico	101°,98
	$CH_3.CH_2.\underset{O}{C}.O.CH_2.CH_3$	Propionato etilico	98°,80
$C_6H_{12}O_2$	$CH_3.\underset{O}{C}.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	Acetato butilico	124°,30
	$CH_3.CH_2.\underset{O}{C}.O.CH_2.CH_2.CH_3$	Propionato propilico	122°,44
	$CH_3.CH_2.CH_2.\underset{O}{C}.O.CH_2.CH_3$	Butirato etilico	121°,07
$C_7H_{14}O_2$	$CH_3.CH_2.\underset{O}{C}.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	Propionato butilico	145,99
	$CH_3.CH_2.CH_2.\underset{O}{C}.O.CH_2.CH_2.CH_3$	Butirato propilico	143°,42

69. **G. Wyss** — *Sopra l'azione dell' idrogeno solforato sull' idrato di clorale*, p. 211.

Facendo agire l' idrogeno solfurato sopra una soluzione concentrata d' idrato di clorale si ottiene il prodotto di condensazione $\left.\begin{matrix}CCl_3CH.OH\\CCl_3CH.OH\end{matrix}\right\}S$, già ottenuto da Byasson e da Paternò ed Oglialoro. Questo composto per l'azione del cloruro d'acetile dà un derivato biacetilico, fusibile a 78°.

70. **C. Wurster e G. Ambühl** — *Sugli acidi dinitrobenzoici isomeri e loro relazioni colle fenilendiamine*, p. 213.

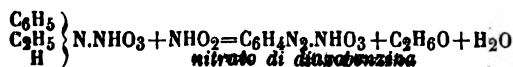
L'acido dinitrobenzoico ordinario fu trasformato in diamidobenzoico, e il cloridrato di questo mischiato con barite fu sottoposto alla distillazione secca; si forma così della fenilendiamina identica a quella ottenuta da Wurster partendo dal dinitrotoluene.

71. **A. P. N. Franchimont** — *Comunicazioni*, p. 215.

1. *Azione del percloruro di fosforo sull'alcoolato sodico.*
2. *Sopra un'anidride dell'acido citrico.*
3. *Preparazione dell'acido malonico.*

72. **P. Griess** — *Azione dell'acido nitroso sull'etilanilina*, p. 218.

L' autore circa dieci anni addietro aveva annunziato che l' etilanilina in soluzione nitrica trattata con acido nitroso si componeva secondo l'equazione:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.NHO_3+NHO_2=\underbrace{C_6H_4N_2.NHO_3}_{\textit{nitrato di diazobenzina}}+C_2H_6O+H_2O$$

Un attento studio gli ha ora mostrato che solo una piccola quantità si scompône nel senso indicato da questa reazione, mentre la maggior parte si trasforma in un derivato $C_8H_{10}N_2O$, che l'autore chiama nitroetilanilina rappresentandolo con la formola:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ (NO) \end{matrix}\right\} N$$

Essa è un olio colorato debolmente in giallo, di odore di mandorle amare, più pesante dell'acqua ed insolubile in essa; non si combina nè agli acidi nè alle basi.

73. **O. N. Witt** — *Sull'acido sebacilico*, p. 219.

Mentrechè la maggior parte dei sali dell'acido sebacico con gli ossidi dei metalli pesanti sono insolubili il sale cobaltico mostra un comportamento speciale, essendo solubile nell'acqua e cristallizzata con $2H_2O$: scaldato a 120° perde quasi tutta l'acqua e da rosso rubino diventa di color violetto; una volta per rapido svaporamento della soluzione acquosa l'autore ottenne dei cristalli violetti del sale anidro.

Per preparare grandi quantità di acido sebacico l' autore mischia l' olio di ricino con un eccesso di soda concentrata e dopo avere scaldato per alcune ore a 140°, si dissecca rapidamente e si riscalda in un recipiente di ferro agitando, e quando il miscuglio comincia a imbrunire, si versa nell'acqua fredda; la soluzione precipitata con HCl fornisce l'acido sebacico insieme ad un altro acido fusibile a 45-50° insolubile nell'acqua.

74. **F. Wibel** — *Comportamento del fosfato calcico col carbonato calcico ad alta temperatura*, p. 220.

75. **E. Brackebusch** — *Nitrocomposti della serie allilica*, p. 225.

Nitropropilene $C_3H_5.NO_2$. Mischiando bromuro di allile con nitrito d' argento ha luogo nna reazione così energica da produrre la carbonizzazione se non si raffreddasse. Distillando il prodotto di questa reazione passano due liquidi non miscibili, di cui l'inferiore è il nitropropilene, liquido colorato in giallastro e bollente a 96°.

Sodionitropropilene $C_3H_4NaNO_2$. Si ottiene come i corrispondenti composti della serie grassa.

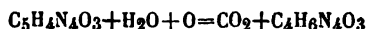
Potassio nitropropilene $C_3H_4KNO_2$. Si precipita come polvere bianca cristallina mischiando una soluzione alcoolica di potassa con nitropropilene.

Allilammina $C_3H_5.NH_2$. Si prepara riducendo il nitropropilene con ferro ed acido acetico.

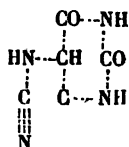
o *Nitrito allilico* $C_3H_5.NO_2$. Si ttiene insieme al suo isomero e bolle a 85°.

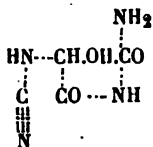
76. **A. Claus** — *Comunicazione del laboratorio dell'Università di Frieburg i. B*, p. 226.

XIII. *Studj sul gruppo dell'acido urico.* La trasformazione dell'acido urico in allantoina è stata considerata come molto complessa, poichè dalla scomposizione di più molecole dell'acido si otteneva insieme ad una molecola dell'allantoina dell'urea e dell'acido ossalico. L'autore esaminando insieme a Emde la trasformazione dell'acido urico in allantoina per mezzo del permanganato potassico è riuscito a provare quantitativamente che la reazione avviene secondo l'equazione:

$$C_5H_4N_4O_3+H_2O+O=CO_2+C_4H_6N_4O_3$$

Secondo questo metodo, che è quindi il migliore fra tutti per la preparazione dell'allantoina, si scalda leggermente l'acido urico con la quantità calcolata della soluzione di permanganato, ed appena si è scolorita, si filtra dal biossido di manganese, e si neutralizza con acido acetico; dopo 24 ore si depongono i cristalli di allantoina.

Ammettendo per l'acido urico la seguente formola di struttura:

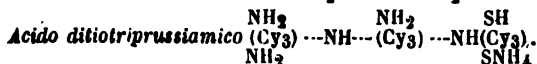
```
      CO---NH
       :    :
HN---CH    CO
 :     :    :
 C     C---NH
 |||
 N
```

l'autore ne deduce per l'allantoina quella:

```
              NH2
               :
HN---CH.OH.CO
 :     :      :
 C     CO --- NH
 |||
 N
```

Per le altre considerazioni che accompagnano questa memoria rimandiamo al lavoro originale.

XIV. *Sugli acidi tioprussiamici.* L' autore in una nota precedente aveva accennato la formazione, per lo scaldamento del solfocianato ammonico a 230-250°, di alcuni composti solforati intermedj tra la solfurea ed il melam. Avendo ora continuato insieme al Dr. Seippel lo studio di questi composti hanno isolato i seguenti:

```
                                  NH2              SH
Acido ditiodiprussiamico          (Cy3) ---NH--- (Cy3)
                                  NH2              SH

                                  NH2              SH
Acido monotiodiprussiamico        (Cy3) ---NH--- (Cy3)
                                  NH2              NH2

                                  NH2          NH2          SH
Acido ditiotriprussiamico         (Cy3) ---NH--- (Cy3) ---NH(Cy3).
                                  NH2                       SNH4
```

Non aggiungiamo altro su questo argomento riserbandoci a dare maggiori dettagli quando l'autore pubblicherà, come promette, le sue esperienze in esteso.

XV. *Sulla solfurea.* L' autore insieme a Siegfried per l'azione del bromo in una soluzione alcoolica concentrata di solfurea, ha ottenuto un composto che può considerarsi come un derivato monobromurato, o un prodotto di addizione con un atomo di bromo; esso si presenta sotto forma di una polvere cristallina bianca, insolubile nell'etere, facilmente solubile nell' alcool; scaldato a 100° si decompone separando dello zolfo; l'acqua lo decompone subito e si forma HBr.

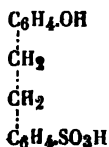
Per l'azione del cloro sopra una soluzione alcoolica di solfurea si ottiene un composto del tutto analogo al precedente.

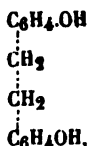
La solfurea si combina pure al bromuro di etile, molecola a molecola, quando si scaldano le due sostanze per alcune ore al bagno maria.

77. **E. Baumann** — *Ulteriori studj sulla formazione dell'acido metilidantoico,* p. 237.

78. **R. Kade** — *Sulla scomposizione dell'acido dibenzildisolforico,* p. 239.

Scaldando per breve tempo ed a bassa temperatura del dibenzildisolfato potassico con potassa si forma acido ossidibenzilsolforico:

```
C6H4.OH
 :
CH2
 :
CH2
 :
C6H4.SO3H
```

in aghetti bianchi, quasi insolubili nell'acqua fredda. Continuando l'azione della potassa si forma però diossidibenzile:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.OH \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ C_6H_4OH, \end{array}$$

che si presenta in fogliuzze bianche splendenti solubili nell'acqua calda, quasi insolubili nell' acqua fredda. In quest' ultimo caso si forma contemporaneamente del dell'acido paraossibenzoico.

79. **C. Liebermann e A. Dittler** — *Su' nitroacetonaftalidi isomeri*, p. 240.

In una memoria precedente (Gazz. chim. t. III, p. 594) gli autori partendo dalla formola data da Erlemmeyer e da Graebe per la naftalina hanno cercato di dedurre la costituzione dei suoi derivati monosostituiti indicati con α e β ed han mostrato, che nella nitronaftilamina (fusibile a 191° e derivata dall'acetonaftalide)

1) Il gruppo NH_2 occupa il posto α.

2) Il gruppo NO_2 occupa pure il posto α.

3) Le due sostituzioni hanno luogo nello stesso nucleo di benzina.

4) Essi occupano le stesse posizioni relative degli atomi di ossigeno nel nafto chinone.

Gli autori hanno ripreso questo studio per stabilire se la nitronaftilammina da loro impiegata fusibile a 191° fosse esente da isomeri, ed hanno trovato che nella nitrazione dell'acetonaftalide si formano due isomeri che si fondono a 171° ambo, e che è impossibile il separare per cristallizzazioni frazionate; solo differiscono in ciò che uno cristallizza in prismi giallo cedrini, l'altro in aghi più chiari.

Tutti due isomeri si comportano egualmente; trattati per breve tempo con potassa alcoolica danno nitronaftilammina, e bollite con soda svolgono ammoniaca e formano nitronaftol.

Le due nitronaftilamine $C_{10}H_6{}^{NO_2}_{NH_2}$ formano aghi giallo arancio e differiscono poco nel loro esteriore; una però che è quella precedentemente studiata dagli autori si fonde a 191° ed è meno solubile, l'altra si fonde a circa 158-159° e fin ora non è stato possibile di averla assolutamente pura.

Gli autori indicano la prima serie di composti con α, la seconda con β. I due nitronaftoli si distinguono molto facilmente.

α Nitronaftol ($\alpha C_{10}H_6{}^{NO_2}_{OH}$) è solubilissimo nell'alcool e cristallizza in aghi gialli cedrini che si fondono a 164°. È identico a quello ottenuto da Andreoni e Biedermann (Gazz. chim. t. III, p. 441).

β Nitronaftol ($\beta C_{10}H_6{}^{NO_2}_{OH}$) è molto meno solubile nell' alcool, sicchè può separarsi per questo carattere dal suo isomero; si fonde a 128°.

I due nitronaftoli bolliti con stagno ed HCl si trasformano nei corrispondenti amidonaftoli.

Cloridrato di α amidonaftol $\alpha C_{10}H_6{}^{NH_2}_{OH}.HCl$ cristallizza in aghi bianchi aggiungendo alla soluzione acquosa (separata dallo stagno) dell'acido cloridrico; se si sospende nell'acido nitrico e vi si fa passare una corrente di acido nitroso, e quindi si fa bollire con acqua, si ottiene del naftochinone in quantità quasi teoretica.

Cloridrato β amidonaftol $\beta C_{10}H_6{}^{NH_2}_{OH}.HCl$; cristallizza in fogliuzze bianchi, ed è meno solubile del suo isomeso nell'acqua e nell'acido cloridrico.

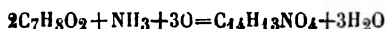
Gli autori hanno comparato coi due nitronaftoli sopra descritti quello ottenuto col metodo di Dusarte con la nitronaftalina e la calce sodata e pel quale Darmstadter e Nathan hanno trovato il punto di fusione 131-132°, e il cui sale sodico si vende come materia colorante sotto il nome di giallo di Campobello: essi hanno trovato completa indentità di questo prodotto con il nitronaftol α.

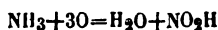
Gli autori hanno pure trasformato la β nitronaftilammina in diazocomposto e poi in nitronaftalina, ed hanno ottenuto della nitronaftalina ordinaria fusibile a 58°.

I due nitroacetonaftalidi sopradescritti si depongono cristallizzati trattando con acido nitrico l'acetonaftalide sciolto in acido acetico; se poi si precipitano con acqua le acque madri acetiche si ottiene un terzo isomero fusibile a 189°, che però fornisce una nitronaftilammina ed un nitronaftol identici a quelli della serie α.

80. **C. Liebermann** — *Sull'azione dell'acido nitroso sul fenol*, p. 247.

L'autore occupato insieme a Troschke dello studio dell'orcina ha trovato che nell'azione dell'ammoniaca sull'orcina in presenza dell'aria si formano due diverse materie coloranti che sembrano dover rappresentarsi colle formole $C_{14}H_{13}NO_4$ e $C_{14}H_{12}N_2O_3$; perciò la prima sostanza si forma secondo l'equazione:

$$2C_7H_8O_2+NH_3+3O=C_{14}H_{13}NO_4+3H_2O$$

e comparando questa reazione con l'altra:

$$NH_3+3O=H_2O+NO_2H$$

si rendeva probabile che l'orceina potesse ottenersi dall'orcina anche per l'azione dell'acido nitroso. A questo scopo egli ha sciolto dell'orcina nell'acido solforico concentrato e vi ha aggiunto poco a poco del nitrito potassico; aggiungendo acqua si depongono allora fiocchi rossi di una materia colorante che però non è orceina. Sostanze simili si ottengono pure col fenol, la resorcina ecc. Esse sono delle sostanze coloranti azotate.

81. **A. Pinner** — *Sopra un acido lattico della serie allilica*, p. 250.

Da lungo tempo l'autore insieme a C. Biscoff aveva mostrato che facendo digerire l'idrato di clorale con acido cianidrico concentrato si otteneva un cianidrato di clorale $CCl_3.CH(OH)CN$ che scaldato lungo tempo con acido cloridrico forniva l'acido triclorolattico $CCl_3CH(OH)COOH$. Allo scopo di ottenere per riduzione da questo l'acido monoclorolattico e quindi l'acido glicerico, gli autori hanno sottoposto all'azione dell'idrogeno nascente l'etere triclorolattico; però in vece di essere sostituiti due soli atomi di cloro, la reazione è più spinta e si elimina contemporaneamente una molecola di acqua, cosichè si ottiene l'etere dell'acido monocloroacrilico:

$$CHCl{=}CH{-}COOC_2H_5;$$

Esso è un liquido mobile, trasparente, che bolle a 146°: scambia facilmente il cloro per l'ossidrile e fornisce l'acido acrillattico, di cui l'autore ha esaminato i sali baritico ed argentico.

L'etere cloroacrilico trattato con ammoniaca dà un composto $CH(NH_2){=}CH{-}COOH$ simile all'alanina.

82. **G. Kraemer** — *Sopra i prodotti d'ossidazione dell'alcool isobutilico e sul tricloroacetone che si ottiene dalla così detta aldeide isobutilica*, p. 252.

Barbaglia dall'esame dell'alcool isobutilico dalla fabbrica di Kahlbaum era arrivato alle conclusioni:

1) Che esso non era puro, ma che conteneva probabilmente delle grandi quantità di alcool isobutilico;

2) Che l'alcool isobutilico puro non fornisce acetone all'ossidazione;

L' autore invece crede che l' alcool isobutilico commerciale è tanto puro quanto può esserlo, e che ossidato col bicromato e l'acido solforico, fornisce acetone o almeno un'aldeide che per l'azione del cloro dà derivati dell'acetone.

Per provare la prima cosa ha distillato l'alcool isobutilico e ne ha trovato il punto di ebollizione a 106-109°; poi lo ha trasformato in bromuro ed ha ottenuto un bromuro bollente da 87 a 95°, del quale però almeno il 90 p 0/0 possedeva il punto di ebollizione esatto del bromuro d'isobutile (90°,5). Come è noto l' alcool isopropilico bolle a 84° e il suo bromuro a 62°.

L'alcool nello stato di purezza sopra accennato fu poi sottoposto all' ossidazione, impiegando gr.19,3 di esso con

kil. 55,3 di bicromato potassico
» 82,8 di acido solforico concentrato
» 330,0 di acqua.

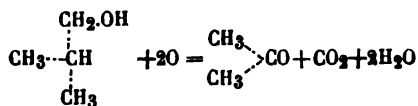
Del prodotto della reazione ne furono distillati chil. 250, dei quali i 10 chil. che passavano prima furono conservati per l' esame dei prodotti aldeidici ed eterei ed il resto fu neutralizzato e svaporato a secco: furono così ottenuti chil. 12,65 di butirato di calcio grezzo: da questo per mezzo dell' acido cloridrico furono separati chil. 5,73 di acido isobutirico, e distillato fornì le frazioni seguenti:

gr. 1300	da 140 a 147°
» 1100	» 148 a 149°
» 3300	» 150 a 154°

Le prime due porzioni non sono altro che acido isobutirico contenente acqua e non contengono acido propionico.

I dieci chilogrammi del prodotto distillato prima, separati dall' acqua e dagli acidi, disseccati col carbonato potassico si ridussero a gr. 3000 circa, di cui gr. 1600 passano sino a 70°; il resto consisteva quasi del tutto in alcool isobutilico inalterato.

L'autore avendo inoltre osservato nell'ossidazione dell'alcool isobutilico dell'acido acetico e dell'anidride carbonica, crede che abbia pure luogo parzialmente la reazione seguente:

$$CH_3\cdots\overset{\displaystyle CH_2.OH}{\underset{\displaystyle CH_3}{CH}} + 2O = \frac{CH_3}{CH_3}{>}CO + CO_2 + 2H_2O$$

e non potendo separare per distillazioni frazionate l'aldeide isobutilica dall'acetone ha sottoposto all'azione del cloro a freddo il prodotto sopracennato, ed ha ottenuto fra gli altri prodotti una sostanza cristallizzata fusibile a 44° della composizione $C_3H_7Cl_3O_3$; la quale trattata con acido cloridrico gassoso, si separa in uno strato acquoso ed in un olio che bolle a 170-172° della composizione $C_3H_3Cl_3O$ del tricloroacetone.

Questo composto ha le proprietà di un cloral; ed il composto cristallizzato sopracennato non è altro che un suo idrato con $2H_2O$.

Queste esperienze provano che nell' ossidazione dell' alcool isobutilico si forma un'aldeide contenente dell'acetone.

83. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 14 febbraro 1874*, p. 259.

D. Tommasi. *Azione del cloruro di benzile sulla canfora.*

Wright. *Sull'essenza di wermouth e di limone.*

M. M. P. Muir. *Sopra i perbromati.* Saturando l'acido perbromico con la potassa, si ottiene il suo sale potassico, il quale è isomorfo col perjodato e col perclorato.

Mischiando soluzioni acquose di perbromato potassico e cloruro baritico ed aggiungendo alcool si precipita del perbromato baritico in cristalli. L'acido perbromico fu ottenuto agitando una soluzione acquosa di acido perclorico con bromo.

How. *Sul carbone del Capo Bretone.*

J. Tyndall. *Sulla trasparenza e l'opacità acustica dell'atmosfera.*

Parkes. *Sull'abassamento del calore del corpo operato dall'alcool.*

84. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 25 febbraro 1874*, p. 261.

85. *Titoli nelle memorie pubblicate nei recenti giornali di chimica*, p. 265.

86. **C. Goepner** — *Sulla natura del cloruro di calce*, p. 270.

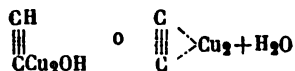
87. **A. Bauer** — *Sul processo della soda all'ammoniaca*, p. 272.

Questo processo introdotto nell'industria da Solvay e C. in Couillet consiste nella formazione del bicarbonato sodico poco solubile per l'azione del bicarbonato ammonico sopra una soluzione di cloruro sodico. La scomposizione però come hanno mostrato Schlosinge e Rollan non è completa, e sempre si ha una perdita di circa il terzo di cloruro sodico adoperato, attribuito al fatto che il bicarbonato sodico non è completamente insolubile.

L'autore crede che bisogna aggiungere a questa causa un'altra, cioè la facoltà che hanno il bicarbonato ed anche il carbonato sodico di far la doppia scomposizione col cloruro ammonico. Infatti sciogliendo del bicarbonato sodico in una soluzione di cloruro ammonico, e facendovi passare una corrente di CO_2 per trasformare in bicarbonato quel poco di carbonato sodico che vi poteva essere contenuto, e abbandonando quindi il liquido allo svaporamento ad una temperatura di 8-15°, si depongono dei cristalli di cloruro sodico. La stessa esperienza fu ripetuta facendo lo svaporamento in una capsula di vetro in presenza di CO_2 e fu trovato tutto il sodio allo stato di cloruro.

88. **R. Blochmann** — *Sulla determinazione dell'acetilene nei miscugli gassosi e sulla composizione dell'acetiluro di rame*, p. 274.

L'autore determina l'acetilene dal peso del composto ramico che produce. Le analisi dell'acetiluro di rame lo hanno condotto alla formola: $C_2H_2Cu_2O$, che può scriversi:

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CCu_2OH \end{matrix} \quad o \quad \begin{matrix} C \\ ||| \\ C \end{matrix} > Cu_2 + H_2O$$

La sua formazione nella soluzione ammoniacale di cloruro ramico si spiega con l'equazione:

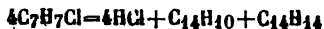
$$Cu_2Cl_2.2NH_3 + H_2O + C_2H_2 = C_2H_2Cu_2O + 2NH_4Cl$$

e la scomposizione con gli acidi con l'altra:

$$C_2H_2Cu_2O + 2HCl = C_2H_2 + Cu_2Cl_2 + H_2O$$

89. **Th. Zincke** — *Sulla formazione dell'antracene dal cloruro di benzile per lo scaldamento con acqua*, p. 276.

Limpricht pel primo osservò che scaldando cloruro di benzile con acqua si forma dell'antracene e un idrocarburo $C_{14}H_{14}$; queste esperienze furono poi confermate da van Dorp. La reazione venne spiegata da Limpricht con l'equazione:

$$4C_7H_7Cl = 4HCl + C_{14}H_{10} + C_{14}H_{14}$$

L'autore crede invece che l'azione dell'acqua sul cloruro di benzile sia completamente analoga alla reazione dello zinco sopra un miscuglio di cloruro di benzile e

di un idrocarburo; e che la reazione avvenga fra 2 mol. di cloruro di benzile delle quali una perde H l'altro Cl per formare acido cloridrico mentre che si forma il cloruro:

$$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2Cl;$$

il quale può secondo i casi o perdere HCl per dare l'idrocarburo:

$$C_6H_4{=}{=}CH_2{-}{-}C_6H_4{-}{-}CH_2$$

o pure reagire sul cloruro di benzile per dare un cloruro più complicato

$$C_6H_5.CH_2{-}{-}C_6H_4.CH_2.C_6H_4{-}{-}CH_2Cl$$

il quale può alla sua volta comportarsi come il primo. Quindi in questa reazione possono prodursi da una parte idrocarburi della formola nC_7H_6 e dall' altra cloruro $C_{14}H_{13}Cl$, $C_{21}H_{19}Cl$, $C_{28}H_{25}Cl$ ecc.

Inoltre l'acqua ad alta temperatura può reagire sui cloruri e generare i corrispondenti alcool od eteri. L' autore non è riuscito ad isolare e separare tutti i composti sopracennati, ma solo il cloruro $C_{14}H_{13}Cl$ ed un idrocarburo bollente ad alta temperatura. In quanto all' antracene ed al benziltoluene essi non si trovano mai nel prodotto grezzo della reazione ma prendono origine per la distillazione.

Il cloruro $C_{13}H_{14}Cl$ bolle nel vuoto scomponendosi parzialmente alla temperatura di 204 206° distillato alla pressione ordinaria svolge HCl e fornisce cloruro di benzile, benziltoluene, ed un residuo che dà antracene e toluene.

90. **R. Fittig** — *Sulla trasformazione dei diazonitrobenzoli in nitrofenoli*, p. 280.

In una recente comunicazione l' autore aveva mostrato che, contrariamente a quanto avevano detto Griess e v. Richter, la diazonitrobenzina ottenuta partendo dalla dinitrobenzina poteva fornire per la decomposizione con l' acqua del nitrofenol. Da esperienze che l' autore ha fatto fare al signor Gustavo Abel risulta ora che il diazocomposto fornito dalla nitroanilina fusibile a 146° e derivata dalla nitroacetoanilide, può trasformarsi in modo analogo nel nitrofenol fondente a 114° (ortonitrofenol).

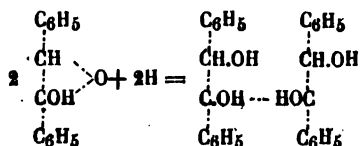
91. **O. Brefeld** — *Ricerche sulla fermentazione alcolica*, p. 281.

92. **R. Muencke** — *Lampa a gas universale*, p. 284.

93. **J. Wislicenus** — *Comunicazione del Laboratorio dell'Università di Würzburg*, p. 286.

I. H. Goldenberg. *Ricerche sui derivati della benzina.* Limpricht e Schwanert scaldando la desossibenzoina con acido jodidrico a 190°, hanno ottenuto toluilene e dibenzile. L'autore per un trattamento simile ha ottenuto il dibenzile anche dalla benzoina direttamente. Anche l'idrato di toluilene scaldato con acido jodidrico dà nettamente del dibenzile.

L'autore inoltre nell'azione dello zinco e dell'acido cloridrico alcoolico sulla benzoina, ha ottenuto un nuovo prodotto di condensazione della benzoina, il quale separato per come meglio si può dalla desossibenzoina e dall' idrato di toluilene, si fonde a 208° e corrisponde alla formola $C_{28}H_{22}O_4$; esso può considerarsi come il pinacone benzoinico e si forma ancora per l'azione dell'amalgama di sodio sopra una soluzione alcoolica di benzoina. La sua costituzione si può esprimere nel modo seguente:

$$2\begin{array}{l}C_6H_5\\ \vdots\\ CH\\ \vdots\\ COH\\ \vdots\\ C_6H_5\end{array}\!\!>\!O + 2H = \begin{array}{lcl}C_6H_5 & & C_6H_5\\ \vdots & & \vdots\\ CH.OH & & CH.OH\\ \vdots & & \vdots\\ C.OH & \cdots & HOC\\ \vdots & & \vdots\\ C_6H_5 & & C_6H_5\end{array}$$

II. J. Bonné e H. Goldenberg: *Sopra un derivato argentico del biuret.* Finckh aveva detto che aggiungendo ammoniaca alla soluzione di un miscuglio di biuret e nitrato di argento si otteneva un precipitato di cianurato di argento e rimaneva in soluzione urea e nitrato di urea. Gli autori hanno ripetuto questa esperienza ed hanno trovato da una parte che non si forma dell'urea, e dall'altra che il precipitato è del *biuret diargentico* che trattato con idrogeno solforato rigenera del biuret puro.

III. C. Zimmermann ha ottenuto nuovi composti argentici dalla *melamina.* Secondo Liebig da una soluzione calda di melamina e nitrato di argento si depone pel raffreddamento una sostanza cristallina bianca della composizione:

$$C_3H_6N_6.AgNO_3$$

L'autore ha trovato che questo precipitato si scioglie a caldo in una soluzione di nitrato di argento, e pel raffreddamento si depongono aghi di un nuovo composto che è *diargentonitrato di melamina:*

$$C_3N_6H_4.2AgNO_3$$

Questa sostanza trattata con ammoniaca acquosa si trasforma in una polvere amorfa che è *diargentomelamina:*

$$C_3N_6H_4Ag_2$$

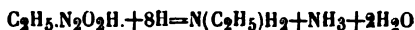
IV. C. Zimmermann: *Sulla costituzione dei fosfiti etilici e dell' acido fosforoso.*

V. Fr. Kessel facendo agire l'ossicloruro di etilidene $CH_3.CHCl.O.CHCl.CH_3$ con lo zinco-etile ottenne l'etere dell'etil-metilcarbinol:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CH.O.CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

liquido bollente a 120-122°, che trattato con acido jodidrico fornisce del joduro di butile secondario bollente a 117-118°.

VI. S. Zuckschwerdt ha sottoposto *l' acido dinitroetilico* di Frankland all' azione dell'idrogeno nascente, ed ha ottenuto molecole eguali di etilammina e cloruro ammonico secondo l'equazione:

$$C_2H_5.N_2O_2H.+8H=N(C_2H_5)H_2+NH_3+2H_2O$$

VII. S. Zuckschwerdt ha studiato la combinazione di zincoetile ed anidride solforosa. Secondo Hobson si forma il sale zincico di un acido etiltritionico $HO.S_3\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\O_5\end{matrix}\right.$, mentre secondo Wischin si produce un acido etilsolfinico $C_2H_5.SO.OH$.

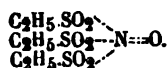
L'autore ha confermato completamente le esperienze di Wischin, poichè si forma un sale zincico della composizione $(C_2H_5SO.O)_2Zn+H_2O$. Wischin inoltre ossidando l'acido etilsolfinico aveva ottenuto insieme all'acido etilsolforico:

$$C_2H_5.SO_2.OH$$

un olio che cristallizza e che non potè esaminare per mancanza di materiale: lo stesso composto ha ottenuto l' autore ossidando con acido nitrico il sale zincico. Questo nuovo composto cristallizza in grandi tavole incolore, fusibili a 81°,5 e corrisponde alla formola:

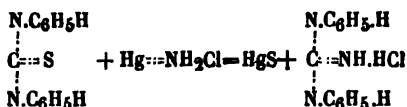
$$C_6H_{15}S_3O_7N.$$

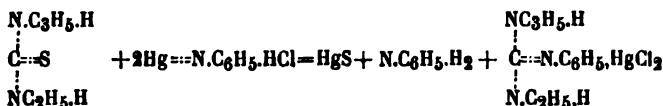
che avuto riguardo alle sue trasformazioni può scriversi:

$$\begin{matrix} C_2H_5.SO_2 \\ C_2H_5.SO_2 \\ C_2H_5.SO_2 \end{matrix} \Big\} N{=}O.$$

VIII. C. Forster ha ottenuto il *cloruro mercurofenilammonico* $NC_6H_5.Hg.HCl$, insieme al noto composto $N_2(C_6H_5)_2HgH_4Cl_2$, mischiando soluzioni bollenti di anilina e cloruro mercurico.

IX. Forster ha inoltre esaminato l'azione del composto precedente sulle tiouree sostituite.

Facendo bollire una soluzione alcoolica di difenilsolfurea con il cloruro mercurofenilammonico ha ottenuto trifenilguanidina per la seguente reazione:

$$\begin{matrix} N.C_6H_5H \\ | \\ C{=}S \\ | \\ N.C_6H_5H \end{matrix} + Hg{=}NH_2Cl = HgS + \begin{matrix} N.C_6H_5.H \\ | \\ C{=}NH.HCl \\ | \\ N.C_6H_5.H \end{matrix}$$

colla monofenilsolfurea si ottiene della difenilguanidina $CN_3(C_6H_5)_2H_3$. Colla etilallilsolfurea si forma una sostanza della composizione $C_{12}H_{17}N_3HgCl_2$ che corrisponde perciò ad una combinazione di una molecola di cloruro mercurico con una molecola di allil-etilguanidina. La sua formazione si può spiegare con l'equazione seguente:

$$\begin{matrix} N.C_3H_5.H \\ | \\ C{=}S \\ | \\ NC_2H_5.H \end{matrix} + 2Hg{=}N.C_6H_5.HCl = HgS + N.C_6H_5.H_2 + \begin{matrix} NC_3H_5.H \\ | \\ C{=}N.C_6H_5.HgCl_2 \\ | \\ N.C_2H_5.H \end{matrix}$$

X. V. Hemilian: *Studj sugli acidi crotonici isomeri.* Trattando l'etere acetilacetico con percloruro di fosforo si formano secondo Geuther due acidi monoclorocrotonici, dei quali uno trattato con amalgama di sodio fornisce acido crotonico solido, mentre l'altro fornisce un isomero liquido; l'autore ha ripetuto queste esperienze e le conferma, solo aggiunge che l'acido liquido si trasforma per lo scaldamento a 170-180° nell'isomero solido fusibile a 72°.

Per stabilire la costituzione dell'acido crotonico solido, l'autore lo ha studiato con HI e HBr; si formano in questo caso per diretta combinazione dei prodotti di sostituzione alogeni dell'acido butirico normale; i quali trattati con potassa forniscono gli acidi ossibutirici α e β; questa esperienza prova che l'acido crotonico ha la struttura $CH_3.CH{=}CH{-}COOH$, poichè se fosse invece $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH$ non potrebbe fornire derivati α dell'acido butirico.

94. F. C. Hartwig — *Composti del tallio coi radicali alcoolici*, p. 298.

Hansen aveva tentato di preparare il composto TlC_2H_5 per l'azione del cloruro di tallio sullo zincoetile, ma ha ottenuto un risultato negativo.

L'autore facendo agire il tricloruro di tallio con lo zincoetile è riuscito ad ottenere il cloruro di talliodietile, dal quale poi ha preparato il solfato ed il nitrato ed altri sali.

Cloruro di talliodietile $Tl(C_2H_5)_2Cl$. Per preparare questo composto si parte dalla soluzione eterea del tricloruro tallico, che secondo Niklés si prepara per l'azione del cloro sopra il cloruro talloso sospeso nell'etere, la quale si versa poco a poco nello zinco etile diluito con etere; il nuovo composto si presenta in bei cristalli,

che non si alterano alla luce; scaldato resta inalterato sino a 190°, ma a temperatura più alta si decompone rapidamente in cloruro talloso ed in un gas infiammabile.

Da questo composto per doppia decomposizione coi sali di argento in soluzione acquosa possono prepararsi gli altri sali.

Solfato di talliodietile $[Tl(C_2H_5)_2]_2SO_4$, si presenta in aghi aggruppati a stella, molto solubili, che si decompongono a 205°.

Fosfato di talliodietile $[Tl(C_2H_5)_2]_3PO_4$. Solubile nell'alcool; nell'acqua più solubile a freddo che a caldo; si decompone a 189°.

Nitrato di talliodietile $Tl.(C_2H_5)_2NO_3$; già ottenuto da Hansen.

Acetato di talliodietile $Tl.(C_2H_5)_2.C_2H_3O_2$; cristallizza in aghi; è mediocremente solubile nell'acqua e nell'alcool; per scaldamento moderato distilla senza grande scomposizione verso 245°.

Joduro di talliodietile $Tl(C_2H_5)_2J$; si ottiene col solfato e il joduro baritico: è pochissimo solubile.

Idrato di talliodietile $Tl(C_2H_5)_2OH$; si ottiene dal solfato per l' azione dell'idrato baritico; è solubilissimo specialmente nell'acqua fredda: ha reazione alcalina e non si combina direttamente con l'acido carbonico.

95. **L. Carius e C. Fronmüller** — *Sulla preparazione del talliotrietile*, p. 302.

Non si forma nè per l'azione del cloruro di talliodietile sul mercurio etile, nè per l'azione del tallio su quest'ultimo composto.

96. **A. Welkow** — *Cloroplatinato alluminico*, p. 304.

Si ottiene per lo svaporamento della soluzione di un miscuglio di cloruro alluminico e cloruro platinico. È molto igroscopioco; e si presenta in cristalli, appartenenti al sistema triclino, della composizione:

$$Al_2Cl_6+2PtCl_4+30H_2O.$$

Si fonde a 52°; a 120° perde 24 molecole di acqua, le altre sei molecole però non le perde che a 200° scomponendosi.

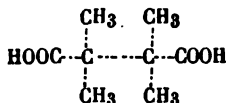
97. **A. de Aguiar** — *Sopra alcuni derivati dell'α e β diamidonaftalina*, p. 306.

98. **C. Hell e A. Wittekind** — *Sintesi dell'acido tetrametilsuccinico*, p. 319.

Uno degli autori aveva ottenuto un acido della composizione del tuberico, che esperienze ulteriori hanno mostrato non essere identico con esso; ora hanno preparato un altro isomero, l'acido tetrametilsuccinico, per l' azione dell' argento sull'etere monobromoisobutirico, alla temperatura di 120-130°. L' etere dell'acido tetrametilsuccinico che così si produce è un liquido scolorito, di odore aggradevole, che bolle a 230 231° ed ha a zero il p. sp. di 1.012.

L'acido ottenuto per la saponificazione di quest' etere cristallizza dall'acqua in tavole quadrate fusibili a 95°.

La costituzione di quest'acido dedotta da quella dell'acido monobromoisobutirico, deve rappresentarsi con la formola:

```
      CH3  CH3
       |    |
HOOC--C----C--COOH
       |    |
      CH3  CH3
```

L'altro isomero ottenuto da uno degli autori dall' acido αbromobutirico, sarebbe acido dietilsuccinico.

99. **F. Fittica** — *Sul cimene sintetico ottenuto dal bromuro di propile normale e dal bromotoluene cristallizzato*, p. 323.

Bolle a 175-176°; ossidato fornisce acido paratoluico e acido tereftalico. Con l'acido

nitrico fornisce lo stesso nitrocimene fusibile a 125° ottenuto da Landolt e dall'autore; ciò prova la completa identità di questo cimene con quello dalla canfora, dal timol e dell'essenza di ptychotis, e stabilisce che tutti questi cimeni contengono il propile normale.

100. **O. Wallach** — *Metodi per ottenere basi libere di ossigeno*, p. 326.

Facendo agire il percloruro di fosforo sulla dietilossamide e distillando l' ossicloruro formatosi, resta un residuo che è il cloridrato di una nuova base, la quale allo stato libero si presenta come un olio che bolle a 217-218 ed ha la composizione $C_6H_9ClN_2$; l'autore la chiama *monoclorossaletilamina*: egli ne ha preparato diversi sali ed altri derivati.

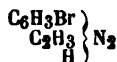
101. **J. Post** — *Sulla costituzione dei fenoli sostituiti*, p. 331.

102. **L. Remmers** — *Sopra alcuni nuovi derivati dell'anilina bromurata*, p. 346.

Facendo agire il bromo sull' acetoanilide sciolto o sospeso nell' acqua si formano sempre, insieme al monobromoacetoanilide del dibromoacetoanilide e della tribromoanilina. La produzione dell' acetoanilide monobromurato riesce però bene facendo agire la quantità calcolata di bromo sull' acetoanilide sciolto nell' acido acetico. La bromoanilina separata da questo composto si fonde a 63°,5.

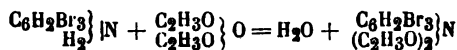
Il bromoacetoanilide per l'azione dell'acido nitrico fornisce del *nitrobromoacetoanilide*, che cristallizza in aghi fusibili, e che per l'azione della soda dà della *nitrobromoanilina* sostanza neutra fusibile a 112° e cristallizzata in aghi gialli. Quest' ultima ridotta con stagno ed acido cloridrico fornisce la *bromofenilendiamina* $C_6H_3Br(NH_2)_2$ in piccoli aghi fusibili a 63°.

Il nitrobromoacetoanilide ridotto con lo stagno e l'acido cloridrico fornisce il cloridrato di una base della composizione:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3Br \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$$

Questa base che deve chiamarsi *etenilbromofenilendiamina* si presenta in piccoli aghi fusibili a 206°.

Facendo agire l'acido acetico sulla dibromoanilina fusibile a 79°,5, si ottiene del *dibromoacetoanilide* fusibile a 140°, il quale fornisce per l' azione dell' acido nitrico del *nitrodibromoacetoanilide* (fusibile a 209°); questo composto per l'azione degli alcali fornisce del *dibromonitrofenol*, ma scaldato con ammoniaca a 150° dà della *nitrodibromoanilina* fusibile a 123°.

La *tribromoanilina* fusibile a 117° fornisce l' acetoanilide corrispondente, fusibile a 232° per l'azione del cloruro di acetile; coll'anidride acetica però si scompone nel senso indicato dell'equazione:

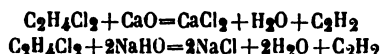
$$\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O = H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_2Br_3 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} N$$

e dà del *tribromodiacetoanilide*, che si fonde a 123° e si sublima senza scomposizione a più alta temperatura.

Il *tribromoacetoanilide* e il *tribromodiacetoanilide* possono dare origine a prodotti mononitrati; dai quali non è stato possibile ottenere la *nitrotribromoanilina* per l'azione degli alcali; però tale composto si forma per mezzo dell'ammoniaca, e si presenta in aghi gialli fusibili a 214-215°; è isomero con quello ottenuto da Griess.

103. **M. P. v. Wilde** — *Comunicazioni miste*, p. 352.

Preparazione dell'acetilene. Si ottiene facilmente l' acetilene per la seguente rea-

zione: facendo passare del cloruro di etilene per un tubo contenente della calce o della calce sodata portata al rosso:

$$C_2H_4Cl_2 + CaO = CaCl_2 + H_2O + C_2H_2$$
$$C_2H_4Cl_2 + 2NaHO = 2NaCl + 2H_2O + C_2H_2$$

Azione dell'idrogeno sull'acetilene e sull'altilene in presenza della spugna di platino. Si forma in ambo i casi dell'idruro di etile, ma con l'acetilene la reazione è più rapida.

Azione della corrente elettrica sopra alcuni gas e miscugli di gas.

104. **U. Schiff** — *Corrispondenza di Firenze dell'11 marzo 1874*, p. 358.

105. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 12 marzo 1874.*

106. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 14 marzo 1874*, p. 363.

A. F. Hargreaves: *Inflammazione spontanea del carbone di legno.*

Gladstone e Tribe: *Azione degli elementi rame-zinco sul bromuro d'etile.*

Gladstone e Tribe: *Azione degli elementi rame-zinco sulle olefine.*

Meldola e Tommasi: *Azione del cloruro di tricloracetile sull'urea.*

A. Tribe: *Agglomerazione dei metalli divisi per mezzo dell'idrogeno.*

D. Tommasi: *Composti organo-metallici della serie $C_nH_2^n$.*

J. Bell: *Sui mezzi di fermentazione.*

107. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti Giornali di chimica (26 febbraro sino al 12 marzo).*

Studj sull'isomeria delle così dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio (1)

di W. Koerner

(Comunicazione dal laboratorio di Chimica organica della R. Scuola superiore di Agricoltura in Milano)

Già da più di sei anni gran numero di distintissimi chimici si sono occupati e continuano tuttora con una certa preferenza ad occuparsi dello studio dell'isomeria delle cosidette sostanze aromatiche, e nullameno si constata lo strano fatto che nessuna definitiva soluzione ha finora potuto essere raggiunta rispetto alla determinazione dei posti occupati dagli atomi o gruppi, che sostituiscono l'idrogeno della benzina, ossia rispetto al problema che ho chiamato la determinazione del luogo chimico.

Mentre che tre anni or sono, molti chimici considerarono quel problema, almeno pei derivati bisostituiti, come definitivamente risoluto, nel senso che fossero da attribuire le posizioni 1,2 agli orto-derivati (serie dell' idrochinone), 1,3 ai meta-derivati (serie della pirocatechina) e 1,4 ai para-derivati (serie della resorcina), hanno gli stessi chimici oggi opinioni più divergenti che mai, mentre altri nelle loro pubblicazioni evitano ogni considerazione in proposito, evidentemente perchè non ne ritengono raggiunta la soluzione. E d'altra parte diventa giornalmente più difficile l'orientarsi nello stato attuale della quistione, non solo per il gran numero di fatti contradittorî registrati e tutti generalmente ritenuti come esatti; ma ancora, e forse di più, per la ragione che differenti autori comprendono sotto uno stesso nome due o tre sostanze diverse, di modo che in oggi riesce penoso l'interpretare un lavoro sopra quest'argomento, dovendosi continuamente tradurre un modo di denominazione in un altro. E finalmente rispetto ai fatti con-

(1) Per la nomenclatura impiegata in questa memoria vedi pag. (316?)

traditori fra di loro, o in opposizione ad un dato modo di vedere, molte volte si ricorse all' ammissione di *trasposizioni molecolari*, abbandonando così, perchè più lunga, la sola strada sicura, che consiste nella ripetizione delle relative esperienze.

I metodi sinora impiegati per rissolvere il problema, come è noto, o direttamente o in modo indiretto, si fondano sulla costituzione dei tre acidi ftalici $C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$, e in ultimo luogo su quella del mesitilene, della naftalina e in parte anche del chinone. E per conseguenza dipende l' esattezza d' una conclusione rispetto alla struttura d'un altro derivato aromatico sempre da due fattori: essa si troverà una volta in rapporto diretto col grado di sicurezza con cui venne stabilita la struttura di quelle or nominate sostanze, e sarà d' altra parte tanto più indubitabile, quanto più breve e semplice sarà la via, che connette una di queste col derivato in questione mediante reciproche trasformazioni.

Importa dunque esaminare:

1.° Se realmente la costituzione di quelle sostanze sia stabilita in modo così evidente e sicuro che possa servire di fondamento a quella di tutti gli altri derivati aromatici;

2.° Quale e quanto sia il grado di fiducia che meritano le esperienze e le conclusioni da queste dedotte, onde connettere tali acidi a otto atomi di carbonio coi derivati più immediati della benzina che ne contengono solamante sei.

Fin dal 1869 (1) risposi ad ambedue queste quistioni in modo decisamente negativo. Ed infatti, benchè l' interpretazione del mesitilene come trimetilbenzina simmetrica sia molto probabile, e benchè vi sia anche un certo grado di probabilità per la supposizione che vede nell'acido ftalico la benzina bi-carbossilica coi due gruppi COOH vicini, tuttavia sì l'una che l'altra sono ben lungi dall'essere rigorosamente dimostrate. E d'altra parte non conosciamo a tutt'oggi un semplice passaggio dalle tre serie di benzine bisostituite ai derivati del toluene o degli xileni, e viceversa.

In quanto concerna in primo luogo la costituzione del mesitilene, parmi, che il compimento della reazione, in virtù della quale tre molecole relativamente semplici (3 mol. di acetone) ad alta temperatura e sotto elimininazione d'una considerevole parte dei loro elementi (3 mol. di acqua), trasformansi in un prodotto complesso

(1) Giornale di Scienze economiche e naturali vol. V, pag. 231, Palermo.

e di struttura affatto diversa, non possa in alcun modo aver luogo senza generare gravissimo distrurbo di equilibrio, le cui conseguenze sfuggono ad ogni apprezzamento.

E non havvi legge e motivo di sorta, che ci costringa ad ammettere che i nove atomi di carbonio, ed i dodici di idrogeno, che costituiscono il rimanente materiale, s'uniscano in modo da conservare le identiche posizioni reciproche che occupavano prima della reazione nelle tre molecole di acetone; si stabilirà un nuovo equilibrio fra questi atomi, e ne risulterà il corpo, che sarà il più stabile in quelle condizioni, e che possibilmente non sarà identico al più simmetrico pel nostro attual modo di vedere.

Questi dubbi acquistano maggior fondamento quanto si tiene conto della struttura della tribromobenzina di Mitscherlich, che si forma, come è noto, per l'eliminazione di tre molecole di acido bromidrico dall'esabromuro di benzina. Siccome quest'ultimo prodotto:

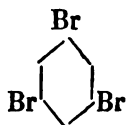
1.° contiene già il nucleo a sei atomi di carbonio;

2.° possiede i 6 atomi di bromo e quelli d'idrogeno disposti in modo affatto simmetrico fra loro e al resto della molecola;

3.° nel perdere tre molecole di acido bromidrico subisce una trasformazione relativamente assai semplice.

Così era certamente la più probabile ammissione quella, che anche l'eliminazione delle tre molecole di acido bromidrico abbia luogo in modo simmetrico ossia alternativo, e che per conseguenza il prodotto risultante rappresenti la tribromobenzina simmetrica:

Br

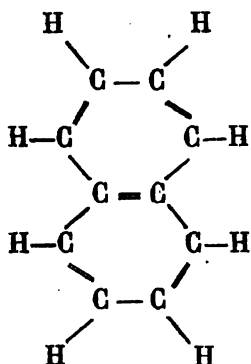
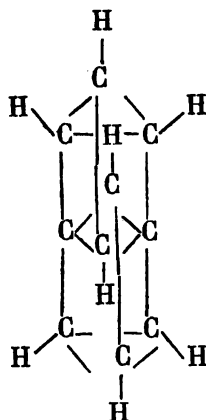
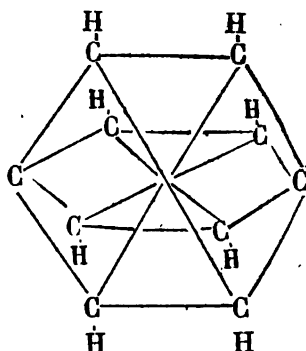
Br Br

Or l'esperienza dimostra invece che questa supposizione è errata, come mi è riescito di provarlo per tre vie differenti ed assolutamente tra loro indipendenti, che tutte e tre conducono per quella tribromobenzina alla struttura:

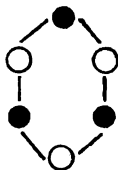
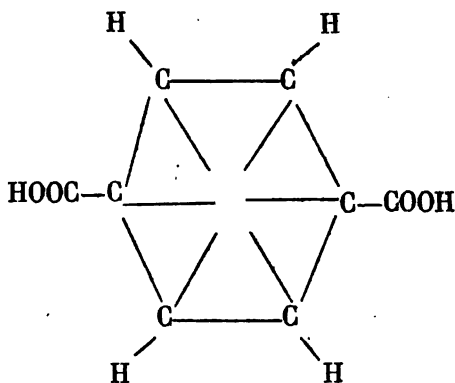
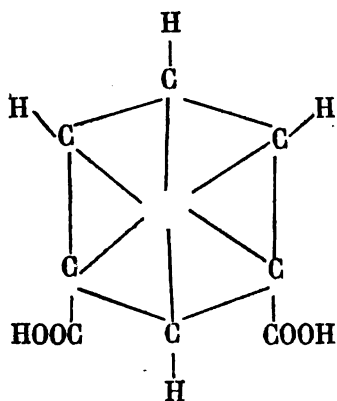
Br

Br

Br

Non più rigorosamente provata è la conclusione di Graebe sulla costituzione dell'acido ftalico. Le belle esperienze di questo esimio

chimico dimostrano soltanto essere la naftalina formata da due annelli di benzina, che hanno di comune due atomi di carbonio. Ma dal momento in cui da quelle esperienze si voglia tirare oltre alla detta, altra conclusione e fare una qualsiasi ammissione sui posti reciproci di questi due atomi di carbonio, si entra nel dominio delle pure congetture. Quantunque la supposizione, che questi due atomi di carbonio siano vicini, sembri per ora essere la più semplice (1) (fig. I) pure essa non è rigorosamente dimostrata da alcun risultato sperimentale, e non vi ha fatto conosciuto che si opponga all'ammissione di due altre posizioni possibili, come sono indicate nelle fig. II e III, per l' ultima delle quali due anelli di benzina sono considerati trovarsi tra loro in piani perpendicolari.

(1) Non dobbiamo però dimenticare, che quest'ammissione resta più semplice, soltanto, ove si ammetta la struttura della benzina espressa dal ben noto schema di Kekule,

e ove si considerino gli atomi d'idrogeno disposti realmente nei vertici d'un esagono regolare; supposizione del resto del tutto arbitraria. I fatti sinora conosciuti ci autorizzano solo di ritenere giustificato l' esagono quale proiezione, nè esiste ancor in oggi fatto alcuno che invalidi l'ipotesi che emisi nel 1869, cioè che gli atomi d'idrogeno siano disposti in due piani differenti, come sono raffigurati, qui sotto, l'uno dai punti neri l'altro dai punti bianchi:

Ammettendo per la naftalina una di queste ultime posizioni II e III, quando essa si trasforma in acido ftalico, i due carbossili restano collegati a due atomi di carbonio *non* vicini.

Ma ammesso pure, che la struttura dell'acido ftalico, la costituzione del mesitilene e dell'acido isoftalico, e per conseguenza anche quella dell' acido tereftalico siano veramente quelle, che Baeyer e Graebe deducono dai loro lavori, nondimeno non possiamo per ora farne alcuna applicazione nel risolvere il nostro problema pei composti a *sei* atomi di carbonio, non trovandosi questi concatenati con quei derivati più complessi, e non appartenendo l'aggiunta (specialmente se effettuata per mezzo di composti cianici), e ancor meno l'eliminazione di uno o più atomi di carbonio, a quella categoria di metamorfosi semplici, pei quali solo con qualche certezza può ammettersi che l'elemento o gruppo introdotto prenda il posto di quello spostato o viceversa.

In questo stato di cose mi parve che ogni ulteriore discussione sul problema dei posti, perchè possa avanzare realmente verso la soluzione definitiva, debba essere preceduta da un duplice lavoro sperimentale.

Per primo, a mio avviso, dovrebbe essere fatta una accuratissima revisione di tutti i dati sperimentali, e principalmente anche di quelli, che concernano i derivati più semplici ed immediati della benzina, in quanto chè non fu sempre tenuto conto in modo sufficiente del fatto, che non pochi di questi dati rimontano ad un'epoca nella quale si conosceva appena qualche raro esempio di contemporanea formazione di due o più composti isomeri, fatto che oggi all'incontro è riconosciuto succedere quasi di regola.

In secondo luogo credo più che desiderabile, anzi credo costituisca un' indeclinabile necessità, il possedere una nuova soluzione del problema dei posti, indipendente del tutto dalla costituzione dei sunnominati corpi complessi (mesitilene etc.), e la di cui dimostrazione non esca dai derivati a sei atomi di carbonio.

È questo duplice lavoro sperimentale, che da più anni ha formato l'oggetto dei miei studj, e benchè intenda ancora proseguirlo per qualche tempo, ho creduto di dovere pubblicare una parte dei risultati sinora ottenuti, stimando poter in tal modo giovare a quelle ricerche, che di preferenza occupano oggi i chimici.

In quanto al primo punto, mi decisi a quel lavoro di revisione, (benchè poco sembrasse promettere, riguardo a rinvenire sostanze o reazioni novelle), onde scernere in modo definitivo l'intero materiale dei fatti, connettendo così con sicurezza i corpi delle medesime serie, ed eliminando i dati contradittorii. Un altro motivo poi per tal revisione mi veniva dalla necessità di dover fornire il mio Gabinetto d'una raccolta di sostanze destinate alla parte dimostrativa dell' insegnamento. Tale necessità condusse quindi tra le mie mani moltissimi corpi in questione, perchè questi preferibilmente si prestano a tale scopo; inquantochè quasi ogni classe di prodotti organici trova fra essi un suo rappresentante, il quale d'altra parte sta sempre in conosciuto rapporto all'una e medesima sostanza madre, cioè alla benzina. Ma si fu anche sotto altro aspetto che quel lavoro di revisione mi sembrava presentare importanza massima. Come si sa, uno degli scopi principali della chimica organica d'oggi si è quello di rinvenire le leggi a seconda delle quali le proprietà fisiche e chimiche degli idrocarburi e dei loro derivati si mutano in causa della sostituzione del loro idrogeno con altri elementi o gruppi; e mentrechè nel gruppo dei cosidetti corpi grassi si può già fin d'ora prestabilire con qualche certezza ed in molti casi (almeno entro certi limiti) quei cambiamenti, mancano invece ancora del tutto regole consimili pei corpi aromatici, pei quali anzi è a presumersi l'esistenza di leggi più precise.

Tale difetto, a mio parere, è da attribuirsi principalmente al fatto, che i numerosi dati raccolti, non furono ottenuti cogli stessi metodi, cogli stessi istrumenti e dallo stesso esperimentatore, e non possono perciò essere tra loro direttamente confrontati.

Ho quindi posto la massima cura nel determinare i punti di fusione e d'ebollizione, come pure nello stabilire il peso specifico. E d'altra parte l'illustre cristallografo Prof. A Scacchi ha voluto gen-

tilmente assumersi, dopo mia preghiera, lo studio dei rapporti cristallografici di quelle sostanze, che quasi senza eccezione furono ottenute in cristalli di rara bellezza.

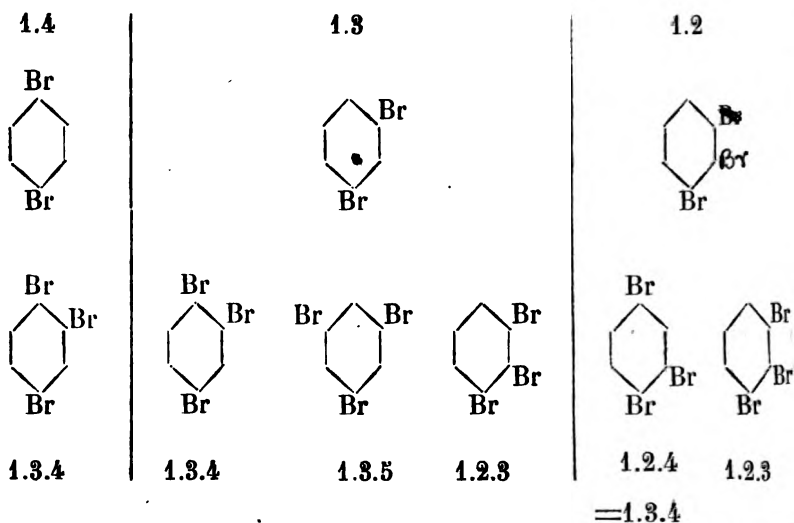
Riguardo agli indici di rifrazione, non ho potuto sinora determinarli per difetto d'un istrumento sufficientemente buono; spero però supplire tosto o tardi a questa lacuna.

Rispetto poi al punto 2°,—cioè a raggiungere mediante nuove esperienze una nuova soluzione del problema dei posti, che stia del tutto indipendente dalla costituzione degli acidi ftalici; che non richieda ammissione di sorta intorno alla struttura di qualsiasi derivato benzinico; e di cui la dimostrazione non esca dai derivati a sei atomi di carbonio,—il modo più certo credo ancor in oggi come sempre, essere quello già da me proposto, sette anni or sono, nel mio primo lavoro sullo stesso soggetto (1), e cioè la trasformazione di tre isomeri bisostituiti in derivati trisostituiti, anche questi fra loro isomeri. Credo che a ciò fare, si prestino di preferenza le tre bibromobenzine, presentando queste minori difficoltà nelle esperienze.

Varie sono le vie mediante le quali, partendo da questi composti sì facili a connettersi con quasi tutti i derivati (esacarbonici) bisostituiti della benzina, può essere raggiunta la voluta soluzione.

Ammessa provata l'uguaglianza dei sei posti d'idrogeno della benzina (2), basta preparare una qualsiasi serie completa di prodotti trisostituiti, a mezzo dei detti tre composti, e studiare i rapporti degli uni verso gli altri, e si otterrà necessariamente una soluzione ineccezionabile. Di fatti, preparando le tre possibili tribromobenzine, partendo sempre dalle benzine bibromurate, e ricercando per ognuna di quelle da quante e quali di queste possa essere ottenuta; o viceversa indagando per ognuna di queste ultime, a quante e quali di quelle prime possa dar origine, si avrà sciolto il quesito in modo diretto e difinitivo tanto per le bi—, quanto per le tri-bromobenzine e così pure per tutte le altre sostanze ad esse connesse. E lo dimostra lo specchietto seguente:

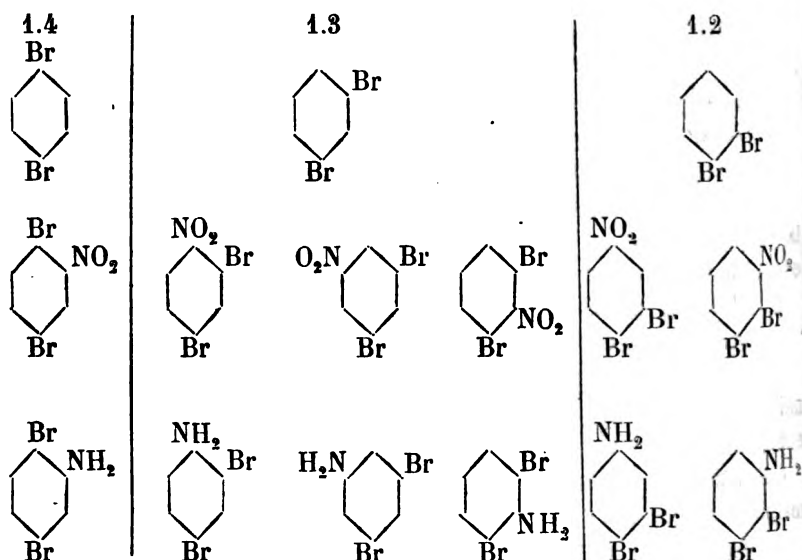
(1) Bullettin de l'Académie Royale de Belgique vol. XXIV pag. 3, e seguenti (Juillet) 1867.

(2) Vedi la dimostrazione sperimentale, da me data, nel Giornale di Scienze ecomiche e naturali, vol. V. pag. 233, Palermo 1869.

In modo affatto analogo si fanno possibili *sei* modificazioni differenti della anilina bibromurata e per conseguenza anche sei nitrobibromobenzine, che nel modo espresso dallo schema seguente si riferiscono alle tre possibili bibromobenzine:

1.4 | 1.3 | 1.2

Br, Br | Br, Br | Br, Br

Br, NO_2, Br | NO_2, Br, Br | O_2N, Br, Br | Br, NO_2, Br | NO_2, Br, Br | NO_2, Br, Br

Br, NH_2, Br | NH_2, Br, Br | H_2N, Br, Br | Br, NH_2, Br | NH_2, Br, Br | NH_2, Br, Br

Ne consegue senz'altro che quella modificazione della benzina bibromurata, che è capace di fornire *tutte e tre* le modificazioni della benzina tribromurata, o *tre* derivati mono-nitrici, o che d'altra parte può prendere origine da *tre* aniline bibromurate per sosti-

tuzione inversa del residuo NH_2, *possiede necessariamente la posizione* 1,3.

La modificazione 1,2 potrà dare due modificazioni della tribromobenzina, come pure due mononitroderivati, o che potrà risultare da due sole bibromoaniline per sostituzione del residuo d'ammoniaca con H.

La modificazione 1, 4 all'incontro potrà risultare *da una sola* anilina bibromurata per introduzione d'idrogeno al posto occupato dal residuo d'ammoniaca, e potrà d'altra parte dar origine ad una sola benzina bibromurata, e ad una sola mononitrobibromobenzina.

Mi sono perciò messo allo studio dettagliato dei prodotti nitrici delle bibromobenzine, preparate dalle tre ben note modificazioni delle nitroaniline; d'altra parte ho cercato di ottenere mediante i più svariati metodi delle aniline bibromurate, ho trasformato poi queste per sostituzione del gruppo NH_2 con idrogeno o con bromo in benzine bibromurate o tribromurate ed ottenni così di queste ultime, oltre alle due già conosciute, la terza finora ignota. Essendo poi riescito a preparare la tribromobenzina di Mitscherlich da tutte e tre le bibromobenzine, mentre la nuova mia l'ottenni da due soltanto, e cioè dalla para e meta, e quella di Meyer invece da una sola, e precisamente dalla parabibromobenzina, così ne viene la necessaria conseguenza:

1.° che riguardo ai posti degli atomi d'idrogeno sostituiti,
la tribromobenzina di Mitscherlich è rappresentata da . . **1.3.4**
la mia **1.2.3**
e quella del Meyer **1.3.5**

2.° che pei prodotti bisostituiti i gruppi sostituenti nei *paraderivati miei* (capitanati dalla binitrobenzina ordinaria e dalla resorcina) occupano i posti **1.3**
nei *metaderivati* (con in testa la pirocatechina) **1.2**
e negli *ortoderivati* (cui fa capo l'idrochinone) **1.4**

Gli ottenuti risultati complessivi conducono fin d'ora per la maggior parte dei derivati di sostituzione della benzina, dell'anilina e del fenol alla *definitiva* determinazione dei posti (1) la quale si raggiunse sia per la via sopraesposta, sia per altra consimile ed egualmente indipendente da qualsiasi ammissione a priori. Inoltre

(1) E in seguito a questo, a delle conseguenze teoriche di grandi interesse; conseguenze su cui ritornerò in altra occasione.

per il più gran numero di quelle sostanze venne controllata ancor più volte con metodi tra loro del tutto indipendenti. E a tal riguardo si considerarono come specialmente concludenti e di maggior valore, quelle trasformazioni le quali: 1°, potevano essere realizzate in modo analogo per tutte e tre le serie, e 2°, che permettevano l'inversione, in maniera che un prodotto sostituito trasformato successivamente in una serie di nuovi corpi, poteva dall'ultimo di questi essere riottenuto in quantità quasi teorica e senza che contemporaneamente si generasse un isomero.

Un altro risultato è costituito dal fatto che *non* si ebbero a constatare *trasformazioni molecolari*, le quali in massima, a quanto sembra, non si avverano mai, ove si faccia astrazione dalle reazioni prodotte a temperature molto elevate o coll' intervento di composti cianici.

D' altronde fu riconosciuto che per l' azione diretta del cloro, del bromo, del jodio e dell' acido nitrico etc. sui derivati monosostituiti, si formano, *quasi senza eccezione,* almeno due, spesso tre o quattro prodotti isomeri. Così a modo d'esempio citerò, che il bromo agendo sul fenol dà *tre* monobromofenoli, se agisce sul toluene fornisce *quattro* monobromotolueni; che l'acido nitrico colla cloro-, bromo-, o jodo-benzina, come pure coll' anilina, genera per cadauno di queste, due nitroderivati isomeri, mentre lo stesso agente colla nitrobenzina, pare, dia tutte e tre le possibili binitrobenzine.

Questa regolare contemporanea formazione di più isomeri nella stessa reazione ha spiegato e perciò tolto molte contradizioni, dimostrandole figliate da erronee od inesatte osservazioni.

Finalmente, come era naturale, fu ottenuto gran numero di nuove sostanze (126), in parte interessantissime, di cui alcune poche soltanto quì annovero: una nuova binitrobenzina; una nuova tribromobenzina e derivati di essa; varie bi- e tri-bromoaniline; tetra-, e penta-bromoanilina; nitro-aniline, contenenti del cloro, del bromo, del jodio; varie nuove binitroaniline; diversi bi-, e trinitrofenoli; un gran numero di prodotti di sostituzione del fenol, contenenti oltre ad 1 o 2 gruppi NO_2 ancor più di due atomi di cloro, bromo o jodio; non pochi prodotti di sostituzione delle varie fenilendiammine, delle biossibenzine, e anche a quanto pare, della floroglucina. Sembra inoltre io abbia in mano un tetranitrofenol e suoi derivati.

È naturale che in un simile lavoro continuato per più anni e

che ha per oggetto tante sostanze studiate al giorno d'oggi con sì grande predilezione, alcuni dei prodotti ritrovati fossero ottenuti contemporaneamente anche da altri chimici. E benchè mi sarebbe facile provare la mia priorità delle rispettive scoperte (pel gran numero di ulteriori derivati preparati mediante quegli stessi corpi) credo nullameno opportuno, fare esplicita dichiarazione di rinunziarvi del tutto, riservandomi soltanto il diritto di continuare le mie ricerche, lasciando libero però chicchessia di eseguire le stesse esperienze ed i lavori più strettamente ad esse collegati, essendo più che desiderabile, che tutti i fatti che vi si riflettono, siano al più presto possibile ed in modo definitivo spogliati da ogni osservazione erronea.

Prima di passare alla parte descrittiva delle numerose esperienze e sostanze, credo necessario premettere alcuni cenni sui materiali impiegati quali punti di partenza, e sui metodi di preparazione etc. aggiungendo per ultimo l'usato metodo per la nomenclatura.

Tutta la *benzina* impiegata è stata ripetutamente cristallizzata, parzialmente rifusa e spremuta, ed infine accuratissimamente rettificata. (80°, 4). La *nitrobenzina* venne usata soltanto in istato cristallizzabile; fu in parte preparata nel laboratorio stesso, in parte comperata da Trommsdorff in Erfurt. La maggior parte dell'anilina, anch' essa cristallizzabile, provenne dal signor Coupier a Poissy e fu ancor rettificata, usando sempre gli apparecchi di Linnemann.

Clorobenzina pura fu ottenuta per scomposizione della ortocloroanilina, detta ottaedrica, assolutamente pura.

In quanto concerne l'esecuzione delle esperienze stesse, dirò che la maggior parte delle sostanze fu preparata in quantità relativamente assai grande. Queste quantità però furono ottenute per mezzo di molte preparazioni fatte su piccola scala, e ciò per risparmio di solventi, in parte per il motivo di economia ed in parte per il motivo più importante di concentrare in pochissimo solvente un prodotto accessorio, formantesi in quantità piccolissime. In quest'occasione devo ancora specialmente notare, che l'alcool che si riottiene per distillazione dalle soluzioni alcooliche di queste sostanze, tutte più o meno volatili, non dovrà servire se non ad una nuova preparazione del medesimo corpo, e che il suo uso per altre sostanze facilmente condurrebbe a gravi errori.

Nomenclatura. Di fronte alla già accennata confusione di nomenclatura, credo opportuno, di precisare nuovamente il modo di cui farò uso nelle seguenti esposizioni: I prefissi, *orto, meta, para*, li userò nel loro senso primitivo, senso che introdussi io stesso fin dal 1866 (1) e che da quell'epoca sempre mantenni in tutte le mie pubblicazioni e che fu anche adottato dal Kekulè nel suo trattato (2). Di modo che, mentre:

per ORTODERIVATI *devonsi intendere quelle benzine bisostituite, le quali rispetto ai posti dei due atomi o gruppi sostituenti appartengono alla serie cui fa capo l'* IDROCHINONE;

con METADERIVATI *s' esprimono invece i prodotti che colla* PIROCATECHINA *hanno d' identico la posizione relativa dei due atomi d'idrogeno sostituiti.*

e finalmente con PARADERIVATI *si designano quei composti bisostituiti, i quali derivando dalla binitrobenzina ordinaria, appartengono colla* RESORCINA, *rispetto alla posizione dei gruppi sostituenti, alla medesima serie.*

Risulta quindi evidente, che in nessun modo va attribuito ai derivati *orto*, *meta*, e *para* la rispettiva posizione 1 2, 1 3 e 1 4.

Questo modo di vedere, che in seguito ai lavori di Baeyer e Graebe, fu accettato da molti chimici nell'anno 1869, non soltanto non lo ho mai diviso, ma anzi mi ci sono fin d'allora e da solo decisamente dichiarato contrario. Ricordai nella mia pubblicazione dello stesso 1869 (3) come mi era noto una serie di fatti, i quali assolutamente non possono mettersi in accordo con quel modo di vedere.

Il corso di questo lavoro dimostrerà che i miei dubbj d'allora

(1) Comptes rendus, vol. 63, pag. 564.

(2) In quanto all'origine dei prefissi orto, para e meta, per le serie dell' idrochinone, della resorcina, e della pirocatechina, ricordo che ho scelto i nomi:

1.° *ortoderivati* per quei prodotti di sostituzione che il più spesso risultano dall'azione *diretta* dell'elemento sostituente. L'azione del cloro, del bromo, del jodio e dell'acido nitrico sull'anilina, sul fenol, ecc. fornisce sempre, come prodotti principali, corpi appartenenti a questa serie, benchè spesso accompagnati con quantità più o meno considerevole di derivati che fanno parte di altre serie:

2.° *paraderivati* per quelli che corrispondono alla modificazione della nitroanilina derivante dalla binitrobenzina ordinaria e che porta da molti anni il nome di paranitroanilina.

3.° *metaderivati* per la terza serie, e ciò principalmente per evitare il nome *isoderivati* che avrebbe introdotto nuova confusione nel linguaggio per la ragione che il corpo che si conosceva da molto tempo sotto il nome di isonitrofenol fa parte della prima serie.

(3) Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche. Giorn. di Scienze economiche e naturali, Palermo 1869 vol. V, pag. 233.

erano pienamente giustificati, inquantochè si ha indubbiamente quale risultato dei miei lavori, che gli *ortoderivati* posseggono all'opposto la posizione 1 4, mentre i miei *paraderivati* hanno quella di 1 3 e quindi i *metaderivati* l'altra 1 2.

Il modo di denominazione proposto poco fa da Fittig, non ho potuto accettarlo, e ciò pel motivo che i passaggi dagli acidi di *sette* o *otto* atomi di carbonio ai derivati benzinici che ne contengono *sei* soltanto, sono per lo meno assai incerti, come già accennai sopra (1). Per questo motivo designerò in questa memoria gli acidi benzoici sostituiti ed i corrispondenti derivati del toluene, coi termini *benzoico*, *salilico*, *dracilico*; denominazioni che non possono lasciare dubbio sulle sostanze di cui è argomento; mentre i prefissi: orto, meta, para, si impiegano dalla maggior parte dei chimici con significato del tutto diverso pei derivati a 6 e per quelli a 7 o 8 atomi di carbonio.

Del resto io credo che pei derivati a 6 atomi di carbonio sia ormai già venuto il tempo di abbandonare completamente i prefissi orto, meta e para, e che sia loro da sostituire senz'altro la indicazione diretta della posizione dei gruppi sostituenti. Ciò non fu per altro possibile in questa memoria, inquantochè è precisamente la determinazione di tali posizioni che ne forma l'oggetto; nè quindi ho potuto introdurre come premisi, ciò che io intendeva dedurre dai risultati sperimentali.

Nelle molteplici esperienze fui validamente coadjuvato dai miei successivi Assistenti Signori Ing. Corneliani, e Dott. Corbetta ai quali offro perciò ringraziamenti; per quelle parti poi in cui essi concorsero direttamente alla ricerca, mi riservo di farne speciale cenno a suo luogo.

(1) La trasformazione del supposto ortobromofenol (ottenuto per l'azione diretta del bromo sul fenol) trovata da me nel 1867 (Bullet. de l'Académie Roy. de Belgique vol. 24 pag. 155) ha oggi perduto ogni forza di prova dopo che ebbi a trovare, che l'azione del bromo sul fenol invece di un prodotto unico, fornisce all'incontro una miscela di tutte e tre i monobromofenoli isomeri; miscuglio nel quale in condizioni di preparazione aparentemente identiche, prevale talvolta l'uno, talvolta l'altro di questi tre isomeri. Il bromofenol che risulta dalla ortobromoanilina (detta ottaedrica) è cristallizzabile, fonde a 66°,4 e fornisce coll' acido nitrico a secondo le quantità relative il metanitroortobromofenol di Brunck od un binitrobromofenol del punto di fusione 75°,6 descritto da me nel 1865, ed ottenibile anche per l'azione del bromo sul β binitrofenol di Huebner e Werner.

Azione dell'acido nitrico sull'acetanilide—Meta e ortonitroanilina

La via ordinariamente impiegata, onde preparare la ortonitralina (βnitranilina di A. W. Hofmann, α-nitranilina di Griess) scoperta da Arppe, consiste, come è noto, nel far agire dell'acido nitrico concentratissimo sulla acetanilide e nello scomporre successivamente la nitroacetanilide mediante la potassa. Passò però inosservato il fatto, che in questa reazione formasi sempre una miscela di due nitraniline isomere, delle quali la metanitranilina di Zinke, a causa della maggior sua solubilità, si perdette nelle ricristallizzazioni del prodotto o si distrusse qualche volta, quando il nitroprodotto non fu immediatamente saponificato. Dalla nitroanilina, proveniente da differenti preparazioni, ed una sola volta ricristallizzata, ho potuto separare in via meccanica 3 a 6 per cento di metanitranilina. Si riconosce facilmente la presenza di questa, se si lascia per qualche tempo in un vaso chiuso il prodotto greggio, una sola volta cristallizzato ed asciugato: gli aghi lunghi e fini della metanitroanilina, contenuti nella miscela, si trasformano tosto in tali circostanze in grosse pagliette o qualche volta in tavolette ben definite, di color bruno, che facilmente si distinguono dagli aghi assai più chiari della ortonitroanilina. La quantità di metanitroanilina formantesi, cresce colla concentrazione dell'acido nitrico, concentrazione che però non deve superare 1,465 nel peso specifico, altrimenti anche sotto 0° la miscela s'infiamma.

Io raffreddo l'acido nitrico di 1,464-1,465 di densità e libero di ossidi inferiori d'azoto, almeno a 0°, e lo distribuisco in quantità di circa 20 grammi in piccoli bicchieri, circondati da ghiaccio, e introduco indi in una volta per bicchiere 6 grammi di acetanilide previamente polverizzata. Compiutasi la reazione violentissima, si getta il prodotto su ghiaccio pestato, si filtra il più presto possibile, si lava qualche poco con acqua ghiacciata e s'introduce subito il tutto in lescivio concentrato di potassa, impiegata in eccesso. In questo modo riesce facile di trasformare in poche ore un kilogrammo di acetanilide in nitrocomposti. Se indi si introduce questa miscela in un pallone spazioso, e la vi si distilla, facendola traversare da una corrente di vapor acqueo soprascaldato, sinoacchè il distillato non passa più rosso arancio, ottiensi

pel raffreddamento di quest'ultimo una abbondante cristallizzazione di *metanitroanilina* in bellissimi aghi di color giallo-arancio; mentre dalle acque madri se ne può estrarre con etere una seconda quantità inquinata di non lievi traccie di ortonitroanilina (1). Principalmente il primo prodotto può facilmente ottenersi in istato di assoluta purezza, col punto di fusione 71°,5 e con tutte le altre proprietà descritte da Zincke.

In una operazione ben riuscita ottengonsi 14 a 15 per cento della acetanilide di metanitroanilina chimicamente pura.

Il residuo della distillazione bollito con acqua e filtrato a caldo coll'imbuto Plantamour, fornisce la *ortonitroanilina*, alla quale facilmente si toglie il colore oscuro, mediante una nuova cristallizzazione dall'acqua bollente, in presenza di una traccia di nero animale, dopo aver previamente neutralizzata l'aderente potassa con acido cloridrico.

L'ortonitroanilina così preparata, cristallizza in grande laminette, di color giallo-cedrino con un leggiero riflesso azzurro, e fonde a 145,9°.

Paranitroanilina dalla binitrobenzina ordinaria.

La binitrobenzina ottenuta nitrando la nitrobenzina, anche dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool, contiene ancor facilmente piccole quantità di almeno un (2) prodotto isomero. La si purifica nel modo più semplice, mettendola in istato polverizzato in un apparecchio a spostamento e lavandola con alcool tiepido, sino a che il filtrato non si colori più coll' ammoniaca alcoolica. (Del resto anche gli isomeri non producono con questo reagente colorazione di sorta, dovuta invece alla presenza d'un altro corpo). La binitrobenzina così purificata, e che forma sempre il prodotto principale della reazione, possiede in generale le proprietà sinora ammesse, ma fonde ad una temperatura più alta, cioè a 89,8°.

La *paranitroanilina*, preparata con questo prodotto puro, fonde

(1) D'estate si può far a meno dell'etere, ponendo le acque madri in vasi piuttosto profondi e coperti con carta, e lasciando evaporare spontaneamente. Ogni litro di soluzione dà circa un grammo di metanitroanilina, che si libera dalle tracce dell'ortocomposto distillandola nel vapor acqueo.

(2) È assai probabile che in questa reazione si generino simultaneamente ambedue i finora sconosciuti prodotti isomeri. Finora io non ne potei isolare che uno soltanto in istato puro. A ciò però occorre che la nitrobenzina impiegata sia cristallizzabile e purificata con massima diligenza. (Vedi in seguito).

a 109°,9 e dà per ulteriore riduzione la parafenilendiamina di cui a pagina seguente.

Riduzione della metanitroanilina

Zincke (1), or sono quasi due anni, in occosione della scoperta della metanitroanilina, rese nota l'intenzione di studiarne il prodotto di riduzione e di confrontarlo colla nuova diamidobenzina, descritta poco prima da Griess (2). Siccome da quell' epoca nessuna altra pubblicazione su quest'ogetto è venuta alla luce, evidentemente a causa della difficoltà di preparare quantità sufficienti di metanitroanilina, così non ho esitato ad eseguire tale esperimento. La riduzione si fece col solito metodo con stagno ed acido cloridrico; il prodotto si liberò in soluzione molto diluita dallo stagno mediante l'acido solfidrico, si svaporò indi in una corrente di questo gaz, si soprasaturò con potassa, e si estrasse la biamidobenzina formata con etere. Quest'etere lasciò la base con tutte le proprietà indicate da Griess, e si ebbe così la sperimentale conferma della previsione di Zincke come del resto era da aspettarsi. È degno d'essere notato, che il prodotto, se puro, (anche impiegandone 30 a 40 grammi) *non* fornisce alcuna traccia di *chinone* nell'ossidazione mediante cromato potassico ed acido solforico diluito. Il cloruro ferrico, agendo sull'idroclorato della base, fornisce facilmente lunghi aghi rosso-bruni del così caratteristico sale dell'azocomposto, descritto da Griess.

Fo osservare a quest' occasione che la binitrobenzina può facilmente essere purificata in modo, che la parabiamidobenzina, preparata per riduzione calma, non produce il più leggiero odore di chinone nell'ossidazione; mentre il prodotto ottenuto dalla binitrobenzina ordinaria nelle stesse circostanze, fornisce traccie di chinone, riconoscibile al suo odore caratteristico, come da molto tempo fu già indicato da A. W. Hofmann. (v. in seguito).

Azione dell'acido nitrico sulla jodobenzina

Facendo arrivare mediante una buretta a robinetto un getto fino di jodobenzina pura e secca in acido nitrico, della densità di 1,53 almeno, contenuto in un piccolo bicchiere, posto su legno,

(1) Berliner Berichte 1872, 114.
(2) Journal für prakt. Chemie vol. III, p. 143. Gazz. chim. I, p. 261.

ed agitando indi la miscela, si produce una reazione violentissima; la miscela entra in violenta ebollizione, la jodobenzina si scioglie completamente e pochi minuti dopo si separa dal liquido bruno scuro una massa cristallina gialla di consistenza pastosa. Questa massa, raffreddata che sia, posta nell'acqua e triturata, dopo lavata per liberarla dall'acido nitrico, si asciuga, e finalmente si discioglie nell'alcool bollente, filtrando a caldo. Dalla soluzione si separa pel raffreddamento la ortonitrojodobenzina in istato quasi puro, inquinata di leggiere tracce d'una nuova modificazione della nitrojodobenzina, assai più dell' altra solubile nell' alcool. I cristalli, posti in un apparecchio a spostamento e coperti con 10 a 12 strati di carta da filtro, lavandoli con alcool tiepido, sino a che questo passa incoloro, e ricristallizzando il prodotto dall' alcool bollente, ottengonsi piccoli aghi alquanto stiacciati, d' un color giallo verdognolo assai chiaro, dotati di gran lustro quasi adamantino. Essi rappresentano la *ortonitrojodobenzina* in istato di assoluta purezza; fondono a 171°,5 e forniscono per la riduzione, come già trovarono Kekulé ed anche Griess, la jodoanilina ordinaria di Hofmann, la quale, come già provai nel 1866 per diretta trasformazione, corrisponde all'idrochinone.

Le primitive acque madri e le oscure soluzioni alcooliche provenienti dal lavaggio, vengono riunite e concentrate poco alla volta, lasciando di tempo in tempo raffreddare il residuo. Dapprima cristallizzano ancor ripetutamente piccole quantità della or ora descritta nitrojodobenzina, che si elimina filtrando la soluzione a più riprese, la quale quando ha raggiunta un grado di concentrazione assai maggiore, fornisce una abbondante cristallizzazione d' un altro prodotto, che, pel suo aspetto, si distingue già facilmente dal precedente: aghi della lunghezza di 5 o più centimetri, di color giallo arancio molto intenso, facilmente solubili in alcool leggiermente caldo. Dalle ultime acque madri risulta un prodotto oleoso, che rappresenta principalmente lo stesso prodotto inquinato d'una piccola quantità di jodobenzina inalterata, dalla quale lo si separa facilmente, raffreddando la miscela con ghiaccio e spremendola fra carta. La ricristallizzazione dall'alcool caldo fornisce la *metanitrojodobenzina*, sinora sconosciuta, in magnifici aghi lunghi e piatti, di vivissimo color giallo cetrino, che fondono a 49°,4 e che nell' etere sono solubilissimi. Possiedono un leggiero odore aggradevole, e possono essere sublimati senza subire alterazione, se scaldate con riguardo.

Da un chilogrammo di jodobenzina purissima, nitrata nel sopradescritto modo in piccole quantità alla volta, risultarono 380 gr. di metajodobenzina chimicamente pura, e circa 60 gr. d'una miscela dello stesso composto e del precedente, il quale ultimo fu ottenuto in quantità quasi uguale a quella richiesta dalla teoria.

Non sono sinora pervenuto, per quanto cura io vi abbia impiegato, a ridurre in modo liscio la metajodobenzina, inquantochè ottenni sempre nella riduzione come prodotto principale della anilina, contenente soltanto quantità relativamente assai piccole della metajodoanilina. Per la trasformazione di tale miscela in nitrati, e trattamento successivo con acido nitroso ed acido jodidrico, risultava essenzialmente jodobenzina, e soltanto poca *metabijodobenzina*. Questa può esserne separata per distillazione; è incolora, cristallizza facilmente e possiede un punto d'ebollizione più *alto* di quelli delle orto- e para-bijodobenzina.

Binitrojodobenzina dall'ortonitrojodobenzina

Introducendo la *ortonitroiodobenzina* in una miscela di acido nitrico ed acido solforico fumanti, e riscaldando il tutto per qualche ora sul bagno maria, il nitroderivato si trasforma in binitrojodobenzina, la quale si separa in istato cristallino, se si versa il tutto nell'acqua. La sua purificazione non offre alcuna difficoltà, essendo pochissimo solubile nell'alcool freddo e all'incontro molto solubile nel caldo, da cui cristallizza in piccole tavolette d'un giallo molto puro. Per spontanea evaporazione della sua soluzione in una miscela di alcool ed etere, ottengonsi cristalli di più centimemetri di diametro, e cioè grandi prismi e tavole, perfettamente trasparenti d'un giallo un poco più carico. Il suo punto di fusione si trova a 88,5°. Merita sia notato che in questa reazione non formasi alcuna traccia d'un altro prodotto isomero; e che similmente la ortonitrobromobenzina *pura* sotto l'influenza della miscela nitrante, fornisce anch'essa un solo prodotto binitrico, non portando differenza se si opera a caldo o a freddo (1). La bini-

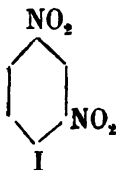
(1) La contraddittoria asserzione di Zinke proverrà evidentemente dal fatto che la ortonitrobromobenzina impiegata non era completamente liberata dal corrispondente metaderivato, il quale si elimina *molto più difficilmente* di quanto in generale si crede. Questi due prodotti sostituiti si distinguono facilmente pel loro comportamento verso l'acido solforico fumante. Mentre la metanitrobromobenzina si discioglie quasi istantaneamente se messa in contatto col suo peso di acido solforico fu-

trojodobenzina descritta, riscaldata per più tempo con una soluzione *diluita* di potassa, si trasforma completamente nel binitrofenato potassico ordinario, dando nello stesso tempo joduro di potassio. Riscaldata colla ammoniaca (1) alcoolica, fornisce la binitroanilina ordinaria. Questa fu riconosciuta per la sua forma cristallina, per il suo punto di fusione e per le sue trasformazioni in nitrofenilendiamina e in binitrobenzina, le quali ambedue furono da essa preparate in quantità relativamente grandi.

La trasformazione di questa binitrojodobenzina in binitrofenol ordinario per sostituzione del jodio col residuo OH, mette in chiaro la costituzione del composto. Contiene i due gruppi NO_2 fra di loro nella posizione *para* (resorcina, binitrobenzina) trovandosi il jodio verso l'una di esse nella posizione *orto* (idrochinone), e verso l'altro nella posizione meta, ossia in quella della pirocatechina. Il derivato possiede adunque la struttura 1,2,4, qualunque sia l'interpretazione si voglia dare a orto, meta, e para. Dimostrerò in seguito, che la relativa formula si è la seguente:

NO_2

NO_2

I

Binitrojodobenzine dalla metanitrojodobenzina

Trattando la *metanitrojodobenzina* allo stesso modo or ora descritto per l'ortoderivato, risulta quale prodotto principale una binitrojo-

mante e dà una soluzione rossa-arancio, l'orto-derivato all'incontro è quasi insolubile in quell'acido e la miscela resta perfettamente incolora. Queste differenze offrono un facile mezzo di riconoscere nell'ortonitrobromobenzina le più lievi traccie del metaderivato, inquantochè messa la miscela nell'acido solforico fumante esse traccie del metacomposto si manifestano quali piccole zone colorate in arancio che investono tutti quei cristalli che le contenevano.

(1) È da osservarsi che i tre corrispondenti composti:

binitroclorobenzina, fondendo a 53°,4
binitrobromobenzina » » 75°,3
e binitrojodobenzina » » 88°,5

presentano notevoli differenze pella facilità colla quale subiscono doppio scomposizioni per sostituzione dell'elemento alogeno. Mentre la binitroclorobenzina in contatto dell'ammoniaca alcoolica nelle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione, già in sole 24 ore completamente si trasforma in binitroanilina, il composto bromurato richiede più di 8 giorni, e il jodurato dopo molti mesi di contatto trovasi ancor in parte inalterato. Ciò dipende in parte evidentemente dalla solubilità assai differente di questi prodotti; in parte proviene dalla composizione loro.

dobenzina identica alla precedente, mentre nelle ultime acque-madri alcooliche si rinviene un prodotto più solubile di colore giallo-arancio, che si purifica mediante cristallizzazioni sistematiche dall'alcool.

L'identità del prodotto principale con quello ottenuto dalla orto-nitrojodobenzina, si constatò pel punto di fusione di 88°,5, per la forma cristallina e per le trasformazioni in binitrofenol in binitroanilina, nitrofenilendiamina, e binitrobenzina.

Altra binitrojodobenzina dalla metanitrojodobenzina

Il secondo prodotto, che si forma solamente in piccola quantità (6 a 7 p. %), dopo la sua purificazione si presenta sotto forma di magnifiche tavolette rombiche di color arancio carico, di gran splendore, trasparenti e fondentisi a 113°,7. Nell'alcool sono assai più solubili del prodotto precedente, ed ottengonsi specialmente belle, raffreddando lentamente la soluzione alcoolica. Sono solubilissime anche nell'etere. Si disciolgono, senza subir alterazione, negli acidi solforico e nitrico fumanti; e disciolte e riscaldate sino all'ebollizione si precipitano ancor *inalterate* per l'azione dell'acqua.

Il composto deve essere considerato come il joduro del β binitrofenol, descritto di recente da Huebner e Werner (1).

Nuova binitroanilina, corrispondente all'ultima binitrojodobenzina

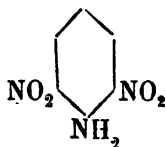
L'ultima descritta binitrojodobenzina (del punto di fusione 113°,7) riscaldata con ammoniaca alcoolica concentratissima in tubi chiusi da 170° a 180°, si trasforma in una nuova modificazione della binitroanilina, che si trova cristallizzata nel tubo, dopo il raffreddamento, sotto forma di lunghi aghi di color giallo intenso. Un'unica cristallizzazione dall' alcool bollente dà un prodotto chimicamente puro. Si distingue dalla ordinaria binitroanilina, oltre che per la forma cristallina e pel colore più intenso, essenzialmente anche per essere assai più solubile nell' alcool caldo. Essa fonde a 137°,8. Per mezzo d'una lenta sublimazione ottengonsi piccole pagliette lucenti, riflettenti i colori dell'iride.

La grande stabilità che presenta il composto contro l'azione del nitrito d' etile, m'ha impedito, di trasformarlo in binitrobenzina;

(1) Ann. Chem. Pharm. vol. 167 p. 89.

che quest'ultima poi debba essere identica all'ordinaria, segue del resto dal fatto, che la binitroiodobenzina impiegata, dopo la sua riduzione per la sostituzione inversa del jodio, fornisce parabiamidobenzina, del tutto identica a quella risultante dalla binitrobenzina ordinaria. L'esistenza di due binitroaniline, come di due binitrojodobenzine, ecc. contenenti i due gruppi NO_2 nella stessa posizione para, costituisce inconfutabile prova che i para derivati miei non possono avere la posizione 1,4.

Per questo motivo e per altri, di cui si dirà in appresso, la sua costituzione è espressa dallo schema seguente:

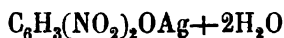
NO_2 NO_2
NH_2

SUL β-BINITROFENOL DI HÜBNER E WERNER

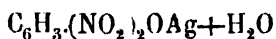
Già nel 1867 osservai la formazione di questa sostanza ed alla fine dell'estate dello stesso anno la presi a studiare assieme al Dr. Iansen nel laboratorio di Kekulé a Gand, di modo che in occasione della riunione dei naturalisti a Francoforte, potei distribuire ad alcuni miei colleghi quantità notevoli dei sali potassico, sodico, baritico, e di due d'argento. La pubblicazione dei risultati di queste esperienze, come pure quella d'una ricerca fatta in commune con B. Radziszewsky (sulla tirosina ed un suo isomero) erano state rimesse al terminare delle vacanze dell' Accademia di Bruxelles; nè più si fecero a causa del mio traslocamento a Palermo.

Senza voler con ciò reclamare la priorità, accenno qui soltanto quanto può servire a complemento delle esperienze di Hübner.

Da principio ho diviso meccanicamente il miscuglio dei sali potassici, composto di aghi gialli, sottili e lunghi, e di pagliette color azzurro d' acciajo ; ciò riescì facilmente esponendo per qualche tempo i sali misti ai raggi solari, per effetto de' quali si riduce in polvere il binitrofenato potassico ordinario. Il composto azzuro non ancor puro diede, per la ricristallizzazione, dei prismi molto lunghi e grossi di tinta azzurrognola e che trasformaronsi per ripetute cristallizzazioni con aggiunta di carbon animale, negli aghi piatti di color rosso descritti da Huebner. Venuto così in possesso di un sale perfettamente puro , per la separazione mi sono gio-

vato al pari di Huebner, dei sali baritici, colla differenza però che li preparai aggiungendo cloruro di bario in quantità insufficiente alla soluzione bollente della miscela dei sali potassici e filtrando prima di completo raffreddamento. L'acido ottenuto dal sale di argento fonde a 63°,9. Per l'acido che facilmente può essere sublimato e pei sali di potassio, di sodio, di bario ho trovato le stesse proprietà descritte da Huebner; in quanto ai sali di argento ne ottenni due diversi; l'uno

$$C_6H_3(NO_2)_2OAg+2H_2O$$

in lunghi aghi di color rosso-rame oscuro e di magnifico splendore metallico, il quale sale si ottiene ove la soluzione sia molto allungata e la cristallizzazione non incominci che a temperatura bassa; l'altro

$$C_6H_3.(NO_2)_2OAg+H_2O$$

invece in forma di pagliette e aghi stiacciati di color bruno, vivamente lucenti e con riflesso azzurrognolo, e se non troppo grossi, trasparenti e di color rosso sangue a luce trasmessa. Tale sale risulta quando la soluzione sia concentratissima e perciò la cristallizzazione si effettui a temperatura poco al disotto del punto d'ebollizione del liquido.

Questi due sali possono facilmente essere tramutati l'uno nell'altro; ed il primo, riscaldato per qualche tempo a 100° prende il colore e lo splendore del secondo, conservando però la forma dei suoi cristalli.

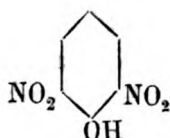
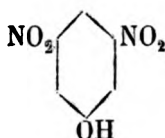
L'acqua di cristallizzazione non può essere determinata in via diretta, inquantochè i sali perdono già a 50° una piccola quantità di acido. Si dedussero le date formule dalle determinazioni dell'argento nei sali.

L'*etere metilico* di questo binitrofenol ossia il β-binitroanisol, s'ottiene facilmente trattando i sali argentici a freddo con del joduro metilico, in presenza di etere puro e specialmente esente di alcool. Purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente, esso si presenta sotto forma di lunghi aghi alquanto stiacciati e incolori; può essere facilmente sublimato e si distingue dal binitroanisol ordinario per il suo più elevato punto di fusione 115°,8, succedendo, come è noto, il contrario per gli acidi.

Già la potassa acquosa, se bollente, saponifica tosto quest'etere e riproduce il β-binitrofenato potassico.

Riscaldando l'anisol con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi per alcune ore a 120-130°, si trasforma completamente in una binitroanilina, fondente a 137°,8 e del tutto identica con quella descritta a p. 324.

Il binitrofenol contiene per conseguenza i due gruppi NO_2 fra di loro nella stessa posizione para della binitrobenzina ordinaria e la sua costituzione s'esprime con uno dei due schemi:

NO_2 NO_2 OH o NO_2 NO_2 OH

dei quali più tardi si dimostrerà il primo essere il vero. (Vedi anche binitrobenzine isomere).

Specchietto di paragone dei punti di fusione

Binitrofenol ordinario		113°,5	β-binitrofenol (dal sale di argento)		63°,9
»	anisol	87°,4	β »	anisol	115°,8
»	anilina	177°,5	β »	anilina	137°,8
»	jodobenzol	88°,5	β »	jodobenzina	113°,7

Il β binitrofenol sotto l'influenza del cloro si trasforma facilmente nel binitroortoclorofenol di Dubois; riscaldato leggermente con bromo fornisce il binitroortobromofenol descritto da me (identico col nitrobromometanitrofenol), e con jodio ed acido iodico in soluzione potassica produce il corrispondente binitroortojodofenol, che si distingue per la grande bellezza dei suoi sali, che più avanti si trovano descritti.

Azione del bromo sulle monobromoaniline.

Mi parve desiderabile il confrontare i prodotti risultanti dall'azione del bromo in eccesso sulle tre modificazioni dell'anilina monobromurata. Disciolsi le monobromoaniline in un eccesso di

acido cloridrico, e feci passare lentamente mediante aspiratore attraverso la soluzione, una corrente di aria satura di bromo, sinoachè non ebbe più luogo assorbimento di questo. In ognuna delle tre esperienze si formò, anche in soluzioni molto diluite, un copioso precipitato cristallino, il quale, compiuta la reazione, venne raccolto sopra filtro, lavato, asciugato ed in fine purificato con ripetuti cristallizzazioni dall'alcool.

L'ortobromoanilina (monobromoanilina detta ottaedrica) fondente a 66°,4 fornisce in tal modo tribromoanilina ordinaria del punto di fusione 118°.

La *metabromoanilina* si comporta nello stesso modo, e la risultante tribromoanilina è assolutamente identica alla precedente.

A meglio definire l'identità loro, ne preparai le due corrispodenti benzine tribromurate, e trovai i punti di fusione identici e precisamente 119°,6 e 119°,6.

Dalla *parabromoanilina* all'incontro, nelle medesime circostanze, risulta un prodotto totalmente differente dai due precedenti. Innanzi tutto il precipitato che si forma è molto più voluminoso e di un aspetto fioccoso. All'analisi poi constatai contenere questo prodotto *quattro* atomi di bromo in sostituzione di altrettanti d'idrogeno dell' anilina, e che perciò rappresenta una delle tre tetrabromoaniline sconosciute. Facendola ripetutamente cristallizzare dall'alcool contenente un po' di toluene, la si ottiene perfettamente incolora sotto forma di lunghi aghi a splendore setaceo, aghi che fondono a 115°,3. Riscaldati con cura e in piccole quantità sublimano senza subire scomposizione, e risultano in tal modo aghi o prismi trasparenti di aspetto vitreo, che possiedono lo stesso punto di fusione. Lo stesso prodotto prende origine, facendo agire il bromo in eccesso sull'idroclorato della amidoortobibromobenzina. (vedi bibromoaniline).

Tetrabromoanilina e nitrito d' etile.

Introducendo poco a poco la tetrabromoanilina or ora descritta in una miscela tiepida di alcool assoluto e di alcool saturo di acido nitroso, avviene un'elevazione di temperatura e svolgimento di azoto mentre il prodotto si discioglie. Dalla soluzione abbandonata a sè, si separano ben tosto dei cristalli aghiformi più o meno colorati e in quantità tale che il tutto si trasforma in una massa pastosa. A questa si addiziona un altro poco di nitrito d' etile e

la si riscalda qualche tempo sul bagno maria, avendo connesso il pallone con un refrigerante a riflusso. Il prodotto poi completamente raffreddato, si raccoglie su filtro, si lava con un po' di alcool ed asciugato lo si sottopone alla distillazione. Bolle in modo assai costante verso 329° (non corretto); è pochissimo solubile nell' alcool, dal quale si separa in lunghi aghi incolori, dotati di un lustro di raso, e fondentisi a 97°,2.

Uno studio comparativo della tetrabromobenzina così ottenuta con quella preparata da A. Mayer mediante l' azione del pentabromuro di fosforo sul fenol tribromurato ordinario, dimostrò la perfetta identità di ambedue, che si confermò inoltre per le proprietà dei loro nitroderivati.

Esperienza per mettere in evidenza la costituzione della bibromoanilina ordinaria.

Riguardo alla costituzione della bibromoanilina ordinaria, ho fatto le esperienze seguenti.

Preparai la *ortobromoacetanilide*, facendo agire un eccesso di cloruro di acetile sulla ortomonobromoanilina (detta ottaedrica) allo stato di perfetta purezza, lavai il prodotto con acqua e lo cristallizzai dall'alcool. Ottengonsi in tal modo grandi prismi a molte faccie, di aspetto vitreo, qualche volte perfettamente trasparenti ed incolori, qualche volta all'incontro parzialmente o del tutto opachi e bianchi e presentanti nell'ultimo caso un riflesso madreperlaceo. Essi sono moderatamente solubili nell' alcool assoluto e risultano di rara bellezza se ottenuti per spontanea evaporazione di questo solvente. Quasi insolubili nell'acqua fredda, sono pochissimo solubili nella bollente, e fondono a 165°,4.

Benchè non dubitassi che questo prodotto, trattato con bromo, doveva fornire la bibromoanilina (ovvero il composto acetilico di questa) che prende origine dall'azione del bromo sulla acetanilide, ho nondimeno eseguita l'esperienza diretta. Posi la ortobromoacetanilide (1 mol.) in polvere finissima nell'acqua e feci aspirare il bromo (1 mol.) mediante una corrente d' aria attraverso la miscela. Il prodotto saponificato e sottoposto a distillazione nel vapor acqueo, fornì in effetto bibromoanilina ordinaria fondente a 79°,4.

Una parte di questa fu scomposta con nitrito d' etile e diede parabibromobenzina bollente a 219°,4, e che sotto l'influenza del-

l'acido nitrico fornì i due mononitroderivati caratteristici fondenti rispettivamente a 61°,6 e a 82°,6.

L'altra parte, disciolta in acido cloridrico, o trattata con eccesso di bromo, fornì tribromoanilina ordinaria, fondente a 118° e trasformantesi sotto l'azione del nitrito d'etile in tribromobenzina del punto di fusione di 119°,6.

Resta perciò perfettamente provata l'identità della bibromoanilina in questione colla bibromoanilina ordinaria.

Metabromoacetanilide. Dalla *metabromoanilina* (γ bromoanilina di Huebner e Alsberg) per trattamento con grand'eccesso di cloruro di acetile, risulta sotto spontaneo riscaldamento una massa bianca, che polverizzata, lavata con acqua ed asciugata si purifica per cristallizzazione dall'alcool. Ottengonsi così degli aghi piatti, lunghi 4 a 5 centimetri, perfettamente incolori, trasparenti e di un bellissimo lustro di raso. Il loro punto di fusione si trova a 99°, si disciolgono nell'alcool più facilmente del corrispondente ortoderivato.

Trattando la *metabromoacetanilide* (1 mol.) sott'acqua con bromo (1 mol.), saponificando il prodotto, e distillando mediante corrente di vapor acqueo, si ottiene bibromoanilina del tutto somigliante all'ordinaria. È inquinata da una piccolissima quantità di un altro prodotto, a quanto pare suo isomero; lo si elimina facilmente mediante una sola cristallizzazione dall'alcool, rimanendo esso nelle acque madri. La bibromanilina così purificata fondevasi a 79°,4; fornì, con un eccesso di bromo, tribromoanilina ordinaria; col nitrito d'etile parabibromobenzina (1).

Per conseguenza non si può muovere dubbio di sorta sull'identità di questa bibromoanilina colla ordinaria; e questa contiene quindi i due atomi di bromo nella posizione para (resorcina), e il residuo NH_2 verso un bromo nella posizione orto (idrochinone), e verso l'altro nella meta (pirocatechina). Appartiene perciò nella serie dei derivati 1,2,5, e come sarà in seguito dimostrato, possiede la formola:

(1) Rispetto alla tribromobenzina risultante da questa bibromoanilina vedi tribromobenzine.

Un accurato studio delle tre bibromobenzine isomere presentava per il mio scopo e pei sopraesposti motivi una importanza speciale. Diedi quindi particolare cura, ad impiegare per la preparazione loro, dei metodi i quali, per quanto possibile, evitassero la simultanea formazione di due di esse, e riuscissero nello stesso tempo atti a concatenarle colle tre serie di derivati bisostituiti. Quando intrapresi questo lavoro, ben poco era conosciuto sugli isomeri della bibromobenzina solida. Griess accenna occasionalmente (1) che dalla binitrobenzina, mediante successive trasformazioni in paranitroanilina, paranitrobromobenzina, parabromoanilina e scomposizione del perbromuro del composto diazotato, ottenuto da quest'ultima, risulta una bibromobenzina liquida, distinta dalla ordinaria, ma non ne precisa maggiormente le sue proprietà.

D'altro canto osservava Riese (2) che nella preparazione della ordinaria bibromobenzina (mediante prolungata ebollizione di benzina con grande eccesso di bromo) formavasi, contemporaneamente a questa, una seconda in piccola quantità liquida, a temperatura ordinaria, solidificabile sotto 0°, e bollente a 212°.

Se questa sia identica a quella di Griess, o ad essa soltanto isomera, non fu fino ad oggi constatato. Era riservato alle ricerche di Meyer e Stueber (3), pubblicata soltanto nel decorso anno, di far conoscere con certezza tutte e tre le modificazioni della bibromobenzina. Essi ottennero, come è noto, dalla bibromoanilina una bibromobenzina liquida, che riconobbero decisamente distinta dal composto del Riese. Credo opportuno di riassumere le risultanze di quel lavoro, dando la stessa tabella, pubblicata da quei chimici:

(1) Jahresber. 1867 pag. 609.
(2) Chem. Gesellsch. Berlin Berichte 1869 p. 61,
(3) Chem. Gesellsch. Berlin Berichte 1872, p. 52.

BIBROMOBENZINE	PUNTO DI FUSIONE	PUNTO DI EBOLLIZIONE	COMPORTAMENTO COLL'AC. NITRICO	DERIVATI MONONITRICI
di Couper (1,4)	+ 89°	219°	Si scioglie col riscaldamento	Pagliette o aghi stiacciati, fondenti a 84°
di Riese (probabilmente 1,2)	— 1	213 a 215 (corretto, Riese)	Si scioglie per riscaldamento proprio spontaneo	aghi sottili, fondenti a 58°
di V. Meyer e O. Stueber (probabimente 1,3)	a — 28° ancora liquida	circa 215° (non corretto)	Si scioglie col riscaldamento	aghi fondenti a 60°-61°

Siccome non venne provato, quale di queste bibromobenzine liquide sia identica a quella di Griess, così manca per ambe, cioè tanto per quella di Riese quanto per l'altra di Meyer, ogni dato per stabilire la loro costituzione, o meglio i loro rapporti colle tre serie di benzine bisostituite. Inoltre i metodi impiegati da Riese e Meyer non offrono sufficiente garenzia della purezza dei descritti composti, potendosi difficilmente comprendere, come la bibromobenzina del Riese potè essere liberata dalla bibromobenzina solida soltanto mediante raffreddamento, fusione parziale ecc. . Pari difficoltà si rincontrano nella purificazione del composto del Meyer, essendo assai difficile procurarsi la bibromoanilina in istato puro, libera di tribromoanilina. Questa di fatti fornirebbe della tribromobenzina, che essendo assai volatile già sotto 100°, non potrebbe mai completamente essere eliminata dal prodotto mediante distillazione frazionata. Finalmente ignorasi affatto se la bibromoanilina ordinaria sia un prodotto unico e contenga o meno un isomero.

Metodi corrispondenti alle condizioni suespresse, se ne offrivano due. Era da attendersi che le tre biossibenzine isomere, trattate col perbromuro di fosforo, dessero le corrispondenti bibromobenzine; inoltre era da presumersi di ottenere gli stessi composti anche per conosciute trasformazioni, dalle tre modificazioni della nitroanilina. Ambedue questi metodi sempre in condizioni convenientemente scelte, dovevano fornire prodotti puri e esenti da isomeri; ambedue concatenare questi prodotti colle tre serie.

Ho dunque incominiciato il mio lavoro, ricorrendo ad ambedue questi metodi, ma siccome le esperienze preliminari mi m[illegible]-

strarono richiedere il primo di loro quantità ingenti di materiali costosissimi, così ben tosto ho creduto di abbandonarlo, se anche teoricamente fosse il più interessante. Ho perciò seguito principalmente il metodo secondo, che in fatto senza offrire troppe difficoltà, dà prodotti di purezza assoluta.

Per non dilungarmi troppo riunisco in uno il metodo di preparazione seguito per tutti e tre i composti.

Incominciai a preparare le tre nitrobromobenzine pure per successive trasformazioni delle tre nitroaniline in nitrati, in composti diazotati e nei rispettivi perbromuri, e questi ultimi li scomposi con alcool. I prodotti li distillai col vapor acqueo e li purificai con ripetute cristallizzazioni dall'alcool. Ottenni:

dalla ortonitroanilina la ortonitrobromobenzina fusibile a 125°,5
» paranitroanilina » paranitrobromobenzina » » 54°,6
» metanitroanilina » metanitrobromobenzina » » 43°,1

Questi composti furono, come al solito, ridotti con stagno ed acido cloridrico, e dopo aver aggiunto alle risultanti soluzioni un eccesso di potassa, si distillarono le basi mediante il vapore acqueo. (Noterò a quest'occasione che anche la parabromoanilina può facilmente ottenersi in cristalli, se essa si raffredda per mezzo di neve).

Le basi si trasformarono in nitrati e questi allo stato di polvere finissima e sospesi nell' acqua contenente dell' acido nitrico, si trattarono con acido nitroso, impiegandolo in eccesso. Alle risultanti soluzioni, dopo averle convenientemente diluite si aggiungeva del bromo disciolto in bromuro di potassio (nelle quantità teoriche); si raccolsero dopo 12 ore i risultanti precipitati cristallini e si asciugarono su mattoni dopo averli lavati con acqua.

Questi perbromuri puri si polverizzarono, il che può eseguirsi senza correre rischio di sorta, mentre essi all'incontro si scompongono istantaneamente, se vengono triturati con carbonato di soda.

La scomposizione dei perbromuri si effettuava per *l'ortoderivato* mediante l'alcool assoluto; per le due isomere invece questo trattamento non era accettabile, non conducendo a prodotti puri, inquantochè l'azione del bromo e dell'acido bromidrico sull'alcool e sulla aldeide formantesi, genera dei composti irritanti oleosi con alto punto d' ebollizione, i quali non possono completamente essere eliminati per mezzo di distillazioni frazionate, quandanche

molte volte ripetute. Per tal motivo dovetti ricorrere alla distillazione con carbonato di soda. Questa operazione riusciva abbastanza difficile per la circostanza che i perbromuri, se puri e secchi, non possono essere mescolati col carbonato alcalino, senza agire istantaneamente su questo, il che sempre causa la perdita totale della sostanza. A questo inconveniente si ovvia nel miglior modo, riempiendo a metà di carbonato di soda in polvere una storta tubulata, previamente connessa ad un lunghissimo refrigerante, ed aggiungendovi in una volta solo e nel modo più pronto possibile il perbromuro polverizzato, e con altrettanta prontezza ricoprendo questo con un po' d'altro carbonato e chiudendo la storta ermeticamente col già predisposto turacciolo. Agitando ora la storta, onde produrre la mescolanza dei due corpi, si produce istantaneamente una violenta reazione che fa distillare, senz' altro esterno riscaldamento, più di metà del prodotto ottenibile. Cessata questa reazione si riscalda la storta grado a grado e assai forte in fine, sino a che non passano più gocciole oleose.

I prodotti risultanti vengono lavati con potassa onde liberarli dal bromo libero e dalle piccole quantità di fenoli bromurati formatisi; indi si distillano con vapore acqueo, e finalmente si frazionano dopo averli asciugati coll'anidride fosforica.

Ortobibromobenzina (1,4). Dalla ortobromoanilina risultò in questo modo la bibromobenzina solida ordinaria, descritta dal Couper

Il composto è bianchissimo, fonde a 89°,3 e bolle a 218°,6 sotto 757,66mm. a 17°,7, o a 218,3-218°,4 sotto 747°;22mm. a 21°,3 (ove però: 1°, la colonna di mercurio del termometro si trovi per tutta la sua lunghezza immersa nel vapore; 2°, il collo del pallone abbia almeno 2 ½ c. di diametro; 3°, s' impieghi da 50 a 60cc. di sostanza; e 4°, il termometro segni per l'acqua 99°,9 sotto 760mm. a 0°, e pel benzoato etilico puro 212°,05 sotto 753,60mm. a 15°,4) (1).

(1) *La determinazione esatta dei punti di ebollizione* di composti bollenti ad alta temperatura, è di gran lunga più difficile di quanto generalmente si ritiene. Siccome mi riservo di ritornare prossimamente su questo argomento, così mi limito per ora di indicare soltanto ciò che è indispensabile per giudicare ed usare i punti di ebollizione dati in questa memoria. Prescindendo che è assolutamente impossibile di procacciarsi oggidì dei termometri esatti per le alte temperature; anche usando d'uno stesso termometro, non si riuscirà mai ad avere la stessa temperatura, ove non si ripeta l'esperienza sotto condizioni assolutamente identiche. Ammesso che la sostanza da studiarsi, essendo chimicamente pura, possegga perciò sotto una data pressione, invariabile punto d'ebollizione, e che inoltre l'intera colonna di mercurio stia tutta nel vapore, si avrà primieramente un punto di ebollizione troppo basso, se si impiegano dei piccoli palloni di vetro come d'ordinario si usano in simili esperienze; ciò che

Il composto si sublima già a temperatura ordinaria, se anche lentissimamente, formando dei cristalli splendentissimi e rifrangenti potentemente la luce. Ha odore peculiare, che ricorda lontanamente quello della Mentha aquatica. Si scioglie con difficoltà nell'alcool freddo, in assai maggior proporzione nel caldo e nell'etere, e cristallizza specialmente da una miscela di alcool ed etere per evaporazione spontanea in cristalli assai ben sviluppati. L' acido ni-

facilmente si constata ove si esamini due volte la medesima sostanza; la prima volta giovandosi di quantità relativamente grande ed impiegando l'apparecchio di Regnault, la seconda ricorrendo ai soliti piccoli palloni di vetro. Così pure gli apparecchi di Linneman (per quanto si dimostrino eccellenti per la purificazione e pel giudizio sullo stato di purezza dei preparati) tuttavia essi non danno esatte risultanze perchè di troppo piccolo diametro. Appena quando la colonna dei vapori che circonda il termometro avrà un diametro che ecceda i *due* centimetri, allora soltanto la osservata temperatura si avvicinerà di circa 0°,2 a quella che si otterrà impiegando l'apparecchio del Regnault.

Per tanto preparai dei palloni speciali, che avendo una bolla della capacità di 50 a 70cc., possedevano un collo della lunghezza di 20 c. all'incirca e del diametro di almeno 2 1/2c., e muniti, a circa 6 c. dalla bocca, di un tubo inclinato. Ponendo nel pallone un' abbondante quantità di rete di platino, previamente arroventata; e introducendo nella parte inferiore del collo una barinella di rete di platino suggerita dal Linnemann; e circondando inoltre tutto il collo del pallone (eccettuato il solo punto ove andrà a cadere la temperatura cercata) con più strati di carta; e finalmente ponendo tra il pallone e l'osservatore una grande lastra di vetro, onde evitare corrente d'aria, si ottengono dati i quali non solo si accordano tra loro, ma anche si accordano rigorosamente con quelli ottenuti coll'apparecchio di Regnault, e usando di grande quantità di sostanza. Per osservazioni rigorose è indeclinabilmente necessario giovarsi del cannocchiale.

Tutti i punti d'ebollizione citati in questa memoria si ottennero coll'anzidetto modo, e in tutti quei casi ove non è fatta speciale avvertenza, s' impiegarono circa 50cc. di sostanza, benchè possansi raggiungere dati ugualmente esatti con quantità anche d'assai minori.

Questa sostanza era previamente frazionata con somma cura, impiegando termometri appositamente costruiti, assai corti, e misurando dai 20 ai 30 ° soltanto, divisi in 1/5 di grado, di modo che ognuno di questi quinti misurava parecchi millimetri.

I dati esposti in questa memoria, benchè tra loro comparabili, tuttavia non sono che CONDIZIONATI, in quantochè si riferiscono ad un termometro, perfettamente calibro, che sotto la pressione di 760mm. a 0° diede 99°,9 per punto d'ebollizione dell'acqua, e sotto 753,60mm. a 15°,3, 212°,05 pel benzoato etilico purissimo. Sono in corso i lavori preparatorii (determinazione dei coefficienti di dilatazione dei vasi termometrici ecc.) onde confrontare quel termometro a quello ad aria, usando di tutte le precauzioni indicate del Regnault.

Tutti i dati di temperatura al disotto del 100° furono ottenuti a mezzo di un termometro normale di H. Geisler, diviso in 1/5, che per l'acqua sotto 760mm. a 0° mostrava accuratissimamente il 100°, e il di cui zero trovavasi a + 0°,2, e non subì apprezzabili alterazioni nel corso di due anni.

I dati barometrici si ottennero impiegando un grande barometro d' osservatorio di Fortin, la di cui colonna ha un diametro di oltre 19mm. e che permette la lettura diretta dei 1/100 di millimetro.

trico della densità di 1,54 scioglie lentamente la sostanza, se polverizzata, già a temperatura ordinaria; con più rapidità a leggiero calore; trasformandola sì nell'uno che nell' altro caso, nella nota mononitro-ortobibromobenzina fondente a 85°,4.

L'assolutamente identica bibromobenzina si ha facendo agire il pentabromuro di fosforo sull' ortobromofenol cristallizzabile che risulta dalla bromoanilina ottaedrica.

La via più semplice per la sua preparazione consiste però nel riscaldare per più giorni della benzina con un eccesso di bromo, sinoachè la miscela si solidifica raffreddandosi. Il prodotto viene scolorato mediante potassa, e dopo essere stato più volte ricristallizzato dall'alcool bollente, lo si distilla. In tal caso tutti i prodotti addizionali rimangono per intero nelle acque madri, ove si abbia l'avvertenza di impedire la formazione di grossi cristalli.

Parabibromobenzina (1,3). Olio incoloro di odore speciale, che non s'avvicina punto a quello del composto precedente. Non cristallizza raffreddato a — 20°. Bolle a 219°,4 sotto 754,80mm. a 19°,0 (per le condizioni dell'esperienza vedi ortobibromobenzina e la nota a p. 334) ; possiede a 18°,6 il peso specifico di 1,955 (acqua di 4°,2 come unità). L'acido nitricodi 1,54 agisce rapidamentesu questo composto, quando la temperatura dell'ambiente non sia troppo bassa; un acido poco meno concentrato richiede invece un leggiero riscaldamento prolungato. L'acqua fornisce colle risultanti soluzioni un precipitato sollecitamente cristallizzantesi, formato da due mononitroparabibromobenzine, di cui il prodotto principale fonde a 61°,6 e l'accessorio a 82°, e che si troveranno descritti più innanzi

Identica a questa parabibromobenzina è la bibromobenzina di Meyer che risulta per l'azione del nitrito d'etile sulla bibromanilina ordinaria, la quale a sua volta può essere preparata sia da bibromoacetanilide, sia per riduzione della nitroparabibromobenzina fusibile a 61°,6.

Egualmente la nitroparabibromobenzina simmetrica (del punto di fusione 104°,5) fornisce per riduzione e trattamento della corrispondente bibromoanilina con nitrito etilico, un prodotto perfettamente identico al precedente. In ambedue i casi si preparano grandi quantità, studiandole rigorosamente sì rispetto al punto di ebollizione che al peso specifico, e finalmente trasformandoli nei nitrocomposti in modo che non può più restare dubbio alcuno sulla loro identità.

È evidente che anche la nitroparabibromobenzina, fondente a 82°,6 (precisamente perchè ottenuta dalla parabibromobenzina), sottoposta allo stesso trattamento, darà la medesima parabibromobenzina. La poca quantità di questo nitroderivato, che stava a mia disposizione, non mi ha concesso di eseguire questa esperienza fondamentale, la quale se ha luogo nel senso suddetto, stabilirebbe irrefutabilmente pei paraderivati la posizione 1,3; ciò che del resto verrà provato in seguito (vedi tribromobenzine). In ogni modo la comprovata esistenza di due bibromoaniline, le quali per la sostituzione inversa del residuo NH_2, forniscono ambedue la stessa parabibromobenzina, dimostra che questa ultima non può mai avere la posizione 1,4.

Metabibromobenzina. (1,2). Pel composto risultante dalla metanitrobromobenzina, il quale, giusta il suesposto dovrebbe esere identico alla bibromobenzina di Riese, constatai in più punti notevoli differenze di fronte ai dati del Riese. Il punto d' ebollizione specialmente lo trovai del tutto differente. Mentre secondo Riese il composto dovrebbe bollire a temperatura assai più bassa della bibromobenzina solida (indicando egli per questi due composti rispettivamente 212° a 215° corretto; e 219°) dimostrò il composto puro, da me preparato, possedere invece un punto di ebollizione considerevolmente più elevato di quelli delle altre due bibromobenzine. osservai sopra cinque prodotti di cinque distinte preparazioni in modo perfettamente concordante 223° a 224°. Pel prodotto purificato con ogni cura ebbi 223°,8 sotto 751,64 a 18°,2, impiegando dai 50 ai 60cc. di sostanza e mantenendo del resto tutte le altre condizioni che sopra accennai. Il composto cristallizza verso — 6° e fonde — 1°. Il suo peso specifico è maggiore di quello del paraderivato e cioè 2,003 a 0°; 1,977 a 17°,6 e 1,858 a 99°; similmente è assai maggiore il suo potere rifrangente. Così pure il suo odore è totalmente differente da quello delle due altre bibromobenzine. Facendovi agire l' acido nitrico monoidrato, si ottenne un nitroprodotto, solidificantesi con lentezza e soltanto parzialmente. Il prodotto principale dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool fonde in accordo con Riese a 57°8. (vedi nitrometabibromobenzina).

Conviene osservare, che non potei riuscire a preparare il composto in istato puro per l'azione del bromo sulla benzina bollente, benchè io abbia operato esattamente secondo le prescrizioni di Riese

e Meyer, e ripetuto più volte l'esperienza impiegando considerevoli quantità di materiale. Nasce perciò il dubbio che per la formazione di quantità notevoli di composto, a permettere la conveniente purificazione, debbano concorrere altre ignote circostanze (forse la presenza di iodio nel bromo?)

Ne consegue che i punti di ebollizione della orto- (1,4) e della para- (1,3) bibromobenzina differiscono ben poco tra loro, inquantochè il primo composto bolle di 0°,6 a 0°,7 più basso del secondo, mentrechè d'altra parte esiste una considerevole differenza tra i punti di ebollizione delle due bibromobenzine (1,2) e (1,4;) poichè la meta- (1,2) bolle a più di *cinque* gradi al di sopra della orto- (1,4). In quest' incontro farò osservare che anche il meta- (1,2) nitroanisol (corrispondente al nitrofenol volatile) possiede un punto d'ebollizione di varii gradi più alto dell' orto- (1,4) nitroanisol. Il comportamento delle tre bibromobenzine verso l'acido nitrico non offre rimarchevoli differenze; all'incontro sono assai caratteristiche le proprietà dei nitrocomposti risultanti, (vedi questi).

Per tanto invece della tabella di Meyer e Stüber si ottiene la seguente:

BIBROMOBENZINE	PUNTO DI FUSIONE	PUNTO DI EBOLLIZIONE	DERIVATI MONONITRICI
orto- (1,4) risulante dalla ortonitroanilina e identica a quella di Couper		218°,4 sotto 747,22mm. a 21°,3	Dà un solo derivato mononitrico, fusibile a 85°,4
para- (1,3) dalla binitrobenzina ordinaria dalla paranitroanilina; è identica a quella del Meyer dalla bibromoanilina ordinaria; ed a quella risultante dalla nitrobibromobenzina fondente a 104°,5	a — 20° ancora liquida	219°,4 sotto 754,80mm. a 19°	Fornisce sotto l'influenza dell' ac. nitrico due mononitrocomposti fusibili l'uno a 61°,6 e l'altro a 82°,6. Esiste una terza mononitroparabibromobenzina, fusibile a 104°,5 ma che non può ottenersi se non per via indiretta.
meta- (1,2) dalla metanitrobromobenzina e dalla ~~metanitro~~anilina.	verso — 1°	223°,8 sotto 751,64mm. a 18°,2	Dà coll'ac. nitrico due mononitrocomposti, dei quali il prodotto principale fonde a 57°,8.

Sorprende che la parabibromobenzina non potè essere ottenuta in istato solido, mentre è noto che il corrispondente derivato bijodurato possiede un punto di fusione superiore a 40°.

Dopo gli or ora citati punti di ebollizione, totalmente differenti dai finora ammessi, divenne necessario di investigare i punti d'ebollizione e di fusione dello tre jodobromobenzinè. Ho quindi preparate, partendo dalle 3 monobromoaniline pure, per sostituzione del residuo NH_2 con jodio, le tre corrispondenti bromojodobenzine. Le purificai con assai cura, e quando ottenni punti di ebollizione assolutamente costanti, stabilii questi e in pari tempo i punti di fusione; su di che voglio ricordare, che la pressione barometrica nelle diverse esperienze era assolutamente la stessa. Per le modificazioni orto- e para- ho per di più battuto la via inversa, partendo dalle rispettive jodoaniline e passando da queste mediante i perbromuri alle jodobromobenzine.

Come era da attendersi, le corrispondenti sostanze ottenute con questi due metodi sono perfettamente identiche.

Finalmente preparai anche alcuni nitroderivati, che stanno descritti più sotto.

Orto-bromojodobenzina (1,4) dalla ortobromoanilina. Tavole e prismi di odore peculiare che ricorda di lontano quello della ortobibromobenzina.

Pochissimo solubile nell'alcool freddo, mediocremente solubile nel caldo, assai più solubile nell'etere. Da una miscela di 1 vol. di alcool e 2 vol. di etere risultano i cristalli meglio sviluppati; perfettamente incolori e trasparenti. Non si colorano nella luce diffusa, il che avviene invece, se esposti per lungo tempo alla luce solare diretta. La sostanza fonde a 91°,9 e bolle fra 251°,5 e 251°,6 sotto 754°,44 a 21°,8.

Sotto l'influenza dell'acido nitrico, anche coll'impiego d'una grandissima quantità di acido acetico, per rallentarne l'azione, esce sempre la maggior parte del jodio, sostituendosi al posto di esso il residuo NO_2, di modo che risulta prodotto principale la ortonitrobromobenzina.

Orto-jodobromobenzina dalla ortojodoanilina. Fonde a 91°,9-92° e bolle a 251°,5 sotto 754,44 a 21°8.

Parabromojodobenzina (1,3) dalla parabromoanilina. Liquido oleoso incoloro, che alla luce, dopo qualche tempo, si colora di rosa. Il suo odore presenta qualche somiglianza con quello della jodobenzina. Bolle in modo perfettamente costante a 252°,0 sotto 754,44mm. a 21°,8.

L'acido nitrico di 1,54 di densità, se tiepido discioglie facilmente il composto, e lo trasforma in modo netto, e senza che si separi del jodio, in una miscela di due mononitrocomposti, il di cui prodotto principale fonde a 126°,8 e si trova descritto più avanti.

Per la *parajodobromobenzina* dalla parajodanilina si constata il punto di ebollizione identico a quello del composto precedente e cioè 252°,0 sotto 754,44mm. a 21°,8.

Metabromojodobenzina (1,2) dalla metabromoanilina. Liquido incoloro che ricorda col suo odore la parabijodobenzina impura; si colora dopo qualche tempo in rosso, se esposto alla luce solare. Bolle a 257°,4 sotto 754,44mm. a 21°,8. L'acido nitrico della densità 1,54, se libero di ossidi inferiori d'azoto, discioglie facilmente il composto; senza che ne esca del jodio, e versando la risultante soluzione nell' acqua, precipita un mononitroderivato allo stato d'una massa pastosa, che ben tosto si indurisce. (Vedi mononitrometabromojodobenzina).

Come si vede, manifestansi pei punti di ebollizione di queste sostanze quasi esattamente le stesse differenze di quelle osservate per i derivati bibromurati corrispondenti: orto- e para- bromojodobenzina bollono press' a poco alla stessa temperatura, il para derivato qualche poco (0°,5) più alto dell' orto composto, il metaderivato invece quasi di 6° più alto di quest'ultimo.

Biclorobenzine

Delle benzine biclorurate, una soltanto e cioè quella che corrisponde alla parabibromobenzina, ho potuto sin ora dettagliatamente investigarla, e ciò per la ragione, che la preparazione di sostanze pure rende indispensabile oltre all' impiego delle cloroaniline pure la loro successiva trasformazione in nitrati, in diazocomposti, in cloroplatinati e la scomposizione di questi ultimi (1)

Questo processo richiese moltissimo tempo per la circostanza che io non possèdeva una sufficiente quantità di cloruro platinico, per

(1) Alcune esperienze fatte colla ortobiclorobenzina non priva di jodio, preparata per l'azione del cloro sulla benzina in presenza di jodio, si trovano citate dopo la parabiclorobenzina.

poter ottenere con alcune poche ripetizioni sue delle quantità alquanto notevoli delle biclorobenzine.

Parabiclorobenzina (1,3). Trasformando il nitrato di paranitroanilina, ottenuta dalla binitrobenzina ordinaria nel corrispondente diazocomposto, e aggiungendo alla soluzione, dopo averla convenientemente allungata con acqua, un eccesso dl cloruro platinico, ottiensi un precipitato cristallino giallo-arancio chiaro, il quale asciutto che sia, colla distillazione con carbonato di soda, fornisce la paranitroclorobenzina. Questa si libera, mediante lavaggio con potassa, da una piccola quantità d'un prodotto delle proprietà d'un fenol sostituito, la si distilla col vapor acqueo, e finalmente la si purifica in modo completo mediante due cristallizzazioni dall'alcool. Si ottiene in tal modo dal 55 al 60 p. c, di paranitroclorobenzina pura (fondente a 47,°9) della paranitrcanilina impiegata. La paranitroclorobenzina possiede rispetto alle proprietà fisiche la più grande analogia col corrispondente composto bromurato, col quale pare che sia isomorfo; al meno un cristallo dell'una, messo nella soluzione dell'altro, continua a crescere, come se si trovasse in soluzione propria. La paracloroanilina, all'aspetto oleoso, che si ottiene mediante riduzione di questa sostanza, e che non si solidifica col freddo della neve, trasformata in nitrato, la si tratta con una rapida corrente di acido nitroso, e si precipita la risultante soluzione col cloruro di platino dopo averla diluta con acqua. Il precipitato formatosi si lava con acqua, si asciuga e si distilla con un grande eccesso di carbonato sodico, riscaldando in principio lentissimamente e continuando il riscaldamento sinoachè non passano più goccioline oleose. Il prodotto vien lavato con potassa, distillato col vapor acqueo e in fine, previo asciugamento con anidride fosforica, sottoposto alla distillazione frazionata.

È un olio incoloro, di un odore analogo a quello della parabibromobenzina, benchè un po' più forte. Bolle a 172°,1 sotto 742,40mm. a 15°,0 (per le altre condizioni di questa determinazione vedi ortobibromobenzina, nota) e non si solidifica in una miscela di neve e sale.

Se si versa il composto nell'acido nitrico di 1,52 densità, esso, essendo più leggiero dell'acido, si spande sulla superficie, e subito avviene una violentissima reazione tale, che impiegando anche vasi relativamente spaziosi, una parte delle materie reagenti viene espulsa al di fuori. Formasi in questo modo una miscela di nitrocomposti, fra i quali una binitroparabiclorobenzina costituisce

il prodotto principale. Coll'impiego d'un acido più diluito risulta invece mononitroparabiclorobenzina che fonde a 32°,2 e sarà descritta più avanti.

La bicloroanilina ordinaria, ottenuta dall'acetanilide, liberata completamente (mediante ripetuto impiego del metodo di Hofmann) dalla mono- e dalla tricloroanilina, e indi fondente a 61°,9 fornisce sotto l'influenza del nitrito d'etile una parabiclorobenzina, identica alla or ora descritta. Fu determinata la temperatura dell'ebolizione e si preparano anche i nitrocomposti di modo che l'identità loro è fuori di ogni dubbio.

Ortobiclorobenzina. Questo composto si preparò per l'azione del cloro sulla benzina in presenza di una piccola quantità di jodio e lo si purificò trattandolo colla potassa, distillandolo col vapor acqueo e sottoponendolo in ultimo alla distillazione frazionata previo trattamento coll'anidride fosforica. Conteneva però sempre una piccola quantità di jodio per quante cure si avesse preso nel frazionarlo. Il composto rassomiglia assai alla bibromobenzina corrispondente, ma sublima più facilmente a temperatura ordinaria e fonde a 56°,4. Il punto di ebollizione costante si trovò a 173°,2 sotto 757,60mm. a 17°,7, per conseguenza più alto di quello del paracomposto. Finoachè non mi sarà dato, di preparare l'ortobiclorobenzina per trasformazione della cloranilina ottaedrica (ottenuta alla sua volta dalla acetanilide) sarà impossibile decidere, se realmente siano *differenti* le relazioni che passano fra i punti d'ebollizione delle biclorobenzine, da quelle che furono constatate per le bibromo- e le jodobromobenzine; o se invece debba piuttosto attribuirsi l'osservato punto d'ebollizione più alto della ortobiclorobenzina a piccole quantità di composti jodurati che inquinarono il prodotto descritto.

Ortoclorobromobenzina. Ho preparato questa sostanza per tre vie differenti: 1° partendo dalla bromoanilina ottaedrica, passando pel suo diazocomposto e scomponendo il cloroplatinato di questo; 2° prendendo l'ottaedrica monocloroanilina come punto di partenza e passando per il perbromuro del corrispondente composto diazotato; e 3° facendo bollire la monoclorobenzina pura con un eccesso di bromo, sinoachè la miscela pel raffreddamento cristallizza. Tutti e tre i prodotti, convenientemente purificati, sono assolutamente identici. Il loro punto di fusione fu trovato a 67°,4, e quello d'ebollizione a 196°,3 sotto 756,12mm. a 19°,6. Del resto purificati, sono assolutamente identici. Il loro punto di fusione fu trovato

a 67°,4 e quello d'ebollizione 196°,3 sotto 756,12mm. a 19,6. Del resto possiede questa ortoclorobromobenzina tutte le proprietà della ortobibromobenzina.

Ortoclorojodobenzina. Questa sostanza, che fu preparata partendo dalla ortocloroanilina, detta ottaedrica, per mezzo del corrispondente diazocomposto, si presenta sotto forma di grandi prismi e tavolette, perfettamente incolori di odore peculiare. È assai più solubile nell'alcool della bromojodobenzina; asciugato con anidride fosforica bolle in modo costante a 227°,6 sotto 751,26 a 27°,0. È molto difficile prepararne un nitrocomposto: una piccola quantità di questo si forma operando in soluzione acetica, ma anche in tal caso gran parte della sostanza fornisce altri prodotti per eliminazione di jodio. (Vedi in seguito ove sarà anche descritto un'altra nitroortojodoclorobenzina, ottenuta in via indiretta).

Metaclorojodobenzina. Siccome non potei riuscire a liberare la metanitroclorobenzina dalle ultime traccie dell'ortocomposto, dovetti ricorrere alla purificazione della metacloroanilina risultante, il che non presenta alcuna difficoltà, inquantochè le due aniline sostituite presentano grandissime differenze nelle loro proprietà basiche. Riscaldando per qualche tempo ripetutamente la base impura con piccole quantità di acido cloridrico, si discioglie dapprimo la ortocloroanilina, e ben tosto trovasi nel residuo il solo metacomposto. Il nitrato della metacloroanilina pura, sospesa in acqua contenente una notevole quantità di acido nitrico, fu esposto all'azione d' una energica corrente di acido nitroso, circondando il pallone con ghiaccio. Risultò tosto una soluzione incolora che si versava, dopo averla allungata con acqua, in un eccesso di acido jodidrico. Terminata la violenta reazione, si lavava lo strato inferiore ripetutamente con potassa e lo si sottoponeva alla distillazione coll'ajuto del vapor acqueo, sospendendo la distillazione quando apparivano goccioline giallognole che rappresentavano un derivato del difenile, risultante in piccola quantità qual prodotto accessorio della reazione. In questo modo risultava un prodotto perfettamente incoloro, che dopo essere stato asciugato con P_2O_5, possiedeva già un quasi costante punto di d' ebollizione, punto che per circostanze impreviste, non si potè per ora con esattezza determinare. Indicherò soltanto che si trova superiore a 233°, di modo che anche in questa serie il metaderivato bolle di più di 5° più alto dell'ortocomposto. È un olio incoloro d'un odore ricordando quello della jodobenzina e che sotto l'influenza dell' acido

nitrico dà un nitroderivato, senza che venga messa il libertà del jodio.

I TRE MONOBROMOTOLUENI (1)

I rapporti semplicissimi, che orora dimostrai esistenti fra i punti di ebollizione delle tre bibromobenzine e delle tre bromojodobenzine, mi stimolarono a studiare in questo riguardo tre altri composti tra loro isomeri, i quali per la loro costituzione distano di più dalle tre bibromobenzine. Ho scelto a questo scopo i tre monobromotolueni, pei quali, per quanto siansi studiati, si hanno sotto il nostro punto di vista, sino ad ora, dati molto incerti. Purificati i composti colla massima diligenza, constatai primieramente il rimarchevole fatto, che ad ognuna delle tre bibromobenzine corrisponde un bromotoluene di odore tra loro assolutamente identico.

Monobromotoluene cristallizzabile o della serie *dracilica*. (con grande probabilità 1,4). L' azione del bromo sul toluene genera, come dimostrai in altra occasione (2), oltre al bromuro di benzile, una miscela di tutti e tre i monobromotolueni, dalla quale in varii modi può essere separata la modificazione solida in istato di perfetta purezza. Anche la scomposizione del perbromuro del diazocomposto, che risulta dalla toluidina ordinaria, ottenuta dal nitrotoluene cristallizzabile, fornisce facilmente lo stesso composto. Questo ottenuto nell'uno o nell'altro modo, asciugato con anidride fosforica, se puro, fonde a 28°,2 e si solidifica a 25°,4. Bolle in modo perfettamente costante a 184°,6 sotto 760,74mm. a 13°,4. L'odore di questo corpo è molto analogo (e forse un po' più forte) a quello della ortobibromobenzina, alla di cui serie probabilmente appartiene.

Bromotoluene della serie *benzoica*. Probabilissimamente 1,3). Preparai la sostanza per la solita via, partendo dal nitrotoluene cristallizzabile, che fu trasformato successivamente in toluidina cristallizzabile, in acetotoluide, nel corrispondente composto monobromurato, in monobromotoluidina, nel nitrato di questa base, nel diazocomposto, nel perbromuro, e finalmente in monobromotoluene,

(1) Onde evitare per queste sostanze i prefissi « orto-, meta-, e para- », perchè usati da diversi chimici con diverso significato e da molti di essi in un senso diametralmente opposto a quello usato da me in questa memoria (vedi p. 316), distinguerò i bromotolueni, come modificazioni « *benzoica; dracilica* , e *salilica* », il qual modo di denominazione non può lasciare dubbio alcuno sul composto di cui si tratta.

(2) Giornali di scienze naturali ed economiche, vol. V p. 144. Palermo 1869.

purificando ognuna di queste sostanze in modo conveniente con tutta diligenza. Il prodotto venne in ultimo asciugato coll'anidride fosforica, e rigorosamente frazionato. Il suo punto d'ebollizione affatto costante si trovò fra 184°,0 e 184°,1 sotto 754,10mm. a 16°,5. Un altro prodotto diede 184°,3 sotto 758,74 a 13°,2. Questo punto è sensibilmente identico con quello della bromotoluene cristallizzabile.

L'odore del composto non è distiguibile da quello della parabibromobenzina (1,3). L'ossidazione di questo composto fornisce acido bromobenzoico ordinario, fondente a 154°.

Bromotoluene corrispondente alla serie *salilica* (1,2). Per la preparazione di questo corpo ho potuto disporre d'una granda quantità di pseudotoluidina preparata e favoritami dal sig. Dr. L. Schad, egregio chimico della rinomata fabbrica di R. Dale a Warrington. La base bolliva in modo assai costante fra 199°,5 e 199°,6 sotto 747,14 e 13°,2. Fu trasformata successivamente in nitrato, in composto diazotato, indi in perbromuro, il quale, appena separatasi dal liquido, fu raccolto su filtro, qualche poco lavato e immediatamente scomposto con alcool (1). Il prodotto liberato per lenta distillazione della maggior parte dell'alcool, venne lavato con potassa, distillato col vapor acqueo, e dopo asciugato lo si frazionò. Il monobromotoluene quando è puro, bolle a 182°,0. Non si distingua rispetto all'odore dalla metabibromobenzina.

Attribuendo a questi composti le or date costituzioni, osservasi che anche in questo gruppo le modificazioni 1,4 e 1,3 possiedono quasi identici punti di ebollizione, mentre la modificazione 1,2 dista d'assai sotto tale aspetto da queste. Le differenze sono minori e importano presso a poco la metà di quelle osservate per le corrispondenti bibromobenzine; però è da avvertirsi che si manifestano esistere per tutti e tre in senso contrario, come lo dimostra lo specchietto seguente:

(1) Quel diazocomposto è molto scomponibile; e si formano perciò sempre in quantità non indifferenti prodotti secondarii e precisamente dei derivati sostituiti del corrispondente cresol. Ottenni fra altri un nitroderivato, contenente nello stesso tempo del bromo, che cristallizza in aghi gialli splendenti, facilmente sublimabili, e che colla potassa fornisce un magnifico sale rosso, che sto ancora studiando.

	1,4	1,3	1,2
Bibromobenzina	218°,4 sotto 747,22 a 21°,3	216°,4 sotto 754,80 a 19°	223°,8 sotto 751,64 a 18°,2
Bromotoluene	184°,6 sotto 760,74 a 13°,4	184°,3 sotto 778,74 a 13°,2	182°

É mio intendimento, investigare nella stessa direzione i tre monoclorotolueni ed anche gli eteri dei tre acidi clorobenzoici; in quantoche sospetto vi sia analogia tra i primi coi bromotolueni, e trai secondi colle bibromobenzine.

AZIONE DEL BROMO SULLE NITROANILINE ISOMERE

Si posseggono dati alquanto incompleti dell' azione del bromo sulle nitroaniline isomere, dati che in complesso si riassumono in ciò che questa reazione dia origine a dei composti poco caratterizzati e di difficile purificazione. D'altra parte il Griess accenna occasionalmente che nell'azione del bromo sulla diazoamidoparanitroanilina, oltre al perbromuro della paradiazonitrobenzina, formasi una nitrotribromoanilina, e che questi ultimi due prodotti possono separarsi per mezzo dell'etere. Mi parve importante di sottoporre ad accurato studio l'azione del bromo sulle varie nitroaniline, inquantochè non era a stimarsi improbabile, che dalle nitroaniline bromurate risultanti si dovessero (a mezzo della sostituzione inversa del gruppo NH_2) ottenere nuovi derivati sostituiti della benzina.

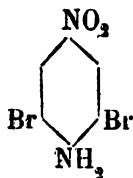
Ho iniziato le mie esperienze, sciogliendo le nitroaniline in un gran eccesso di acido cloridrico, ed allungando quindi la soluzione con tant' acqua quanto poteva esservi aggiunta senza che producesse precipitazione della base. Attraverso tali soluzioni feci aspirare lentissimamente una corrente d'aria satura di vapori di bromo sino a che questo passava inassorbito.

Per tal modo si ottengono copiosi precipitati, e precisamente dalla *ortonitroanilina* un precipitato cristallino del colore del solfuro cadmico; dalla *metanitroanilina* un altro di minore apparenza cristallina e di un giallo più arancio; mentre all' incontro dalla soluzione della paranitroanilina si separano dapprima delle goccioline oleose bruniccie, che si solidificano soltanto nel seguito dell'operazione, tingendosi nello stesso tempo di giallo-verde pallido.

Questi precipitati raccolti su filtri si lavano a grande acqua e quindi si asciugano. In tale stato sono assai facilmente purificabili e forniscono ben distinti e magnifici prodotti.

Bibromoortonitroanilina. Il prodotto dell'azione del bromo sull'idroclorato di ortonitroanilina, formato da piccoli aghi, si scioglie difficilissimamente nell' alcool freddo; perciò bisogna ricorrere all'alcool bollente, quasi assoluto e in grande quantità. Da questa soluzione ottengonsi per il lento raffreddamento magnifici aghi stiacciati, che possono raggiunger 4 a 5 centimetri di lunghezza e più millimetri di larghezza, che sono sempre di minimo spessore. D'un giallo chiaro assai puro, possiedono leggiero riflesso azzurro. Fondono a 202°,5 e sono presso a poco insolubili nell'acqua; ma si disciolgono invece, benchè stentatamente, nell'acido nitrico di 1,38 p. s., dando una soluzione quasi incolora, dalla quale dietro aggiunta di acqua, precipita la sostanza primitiva. Il corpo, riscaldato colla potassa concentrata, si trasforma in un composto potassico, insolubile in eccesso di potassa, e di color rosso cinnabro $\left(C_6H_2.Br_2.NO_2.N \left\{ \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right. ? \right)$; coll'aggiunta di acqua o di un acido diluito torna a generarsi la bibromoortonitroanilina. Questa ultima si scompone facilmente sotto l' influenza del nitrito di etile, e dà come prodotto della reazione una nuova nitrobibromobenzina, fusibile a 104°,5 e descritta in seguito. (Vedi nitrobibromobenzina simmetrica). La sostanza per scambio del residuo NH_2 contro un atomo di bromo fornisce la nitrotribromobenzina fusibile a 111°,9 (vedi questa).

Questa medesima bibromoortonitroanilina risulta ancora: 1. trattando la nitrometabromoanilina in seno all'ac. cloridrico con bromo sino a saturazione; 2. riscaldando con ammoniaca alcoolica ed in tubi chiusi a circa 150°, la nitrotribromobenzina fusibile a 111°,9; e finalmente, 3. collo stesso trattamento dell' etere metilico dell'ortonitrobibromfenol di Brunk (Kekulé, Lehrb. vol. III p. 54). Per tanto la costituzione del composto si esprime collo schema:

```
      NO2
     /   \
    |     |
    |     |
  Br \   / Br
      NH2
```

come verrà provato ancora in altro modo in seguito.

Bibromometanitroanilina. Il prodotto risultante dalla metanitroanilina è assai più solubile nell'alcool di quello che lo è quello or ora descritto. Per il raffreddamento risultano bellissimi aghi aggruppati in stelle, e di color arancio carico. Sono trasparenti, fondono a 127,3 ed a questa temperatura incominciano a sublimare. Poco solubile nell'acqua fredda, un po' più nella calda, e mediocremente negli acidi p. e., nel nitrico di 1,38 p. s.

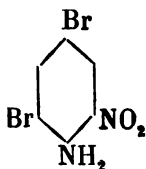
Col nitrito d' etile risulta facilmente la nitroparabibromobenzina, che differisce in nulla dal prodotto dell' azione di quell'agente sulla bibromortonitroanilina (vedi nitrobibromobenzina simmetrica); e sostituendo con bromo il residuo NH_2, ottiensi la nitro tribromobenzina fusibile a 119°,5.

Un prodotto identico alla bibromometanitroanilina risulta, come verrà dimostrato in seguito, 1. per l' azione del bromo sulla nitroortobromoanilina; 2. per l'azione dell' ammoniaca alcoolica sul bibromometanitroanisol; 3. per l' azione dello stesso agente sulla nitrotribromobenzina fusibile a 119°,5; e 4° nitrando la bibromoacetanilide ordinaria e trattando il nitrocomposto con ammoniaca alcoolica.

La costituzione può esprimersi collo schema:

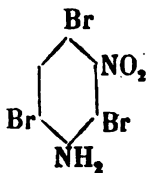
Br

Br NO₂

NH_2

Tribromoparanitroanilina. Facendo passare una corrente di aria satura di bromo attraverso di una soluzione diluita di paranitroanilina in un eccesso di acido cloridrico, osservasi, come già accennai sopra, in principio dell' operazione la formazione di goccioline giallo-brune, mentre in seguito si constata la separazione d'un precipitato cristallino d'un giallo-verdognolo assai chiaro. Il prodotto raccolto su filtro, lo si libera dagli acidi cloro- e bromidrico mediante lavaggio con acqua, lo si asciuga, e lo si cristallizza ripetutamente dall'alcool caldo. Risultano degli aghi trasparentidi apparenza vitrea, dotati di gran splendore e d'un color giallo-verde piuttosto chiaro. Essi sono d'ordinario aggruppati in stelle, si sciolgono molto facilmente nell'alcool e fondono a 102°,5.

L'analisi li leggitimava quale tribromoparanitroanilina.

Si scompongono facilmente col nitrito d'etile, trasformandosi in una nuova nitrotribromobenzina, corrispondente alla tribromobenzina simmetrica. La costituzione loro s'esprime collo schema:

$$\begin{array}{ccc} & Br & \\ & \diagup\ \diagdown & NO_2 \\ Br & \diagdown\ \diagup & Br \\ & NH_2 & \end{array}$$

ESPERIENZE PER LA PREPARAZIONE DI NUOVE BINITROBENZINE

Nuova binitrobromobenzina e suoi prodotti di trasformazione

Riscaldando la paranitrobromobenzina (del punto di fusione 56°,4 (1)) con grandissimo eccesso d'una miscela di acido nitrico e solforico fumanti, e versando dopo un'ora il prodotto nell'acqua, si separa una massa oleosa la quale dopo ripetuti lavaggi si discioglie a caldo nell'alcool assoluto. Durante il raffreddamento di questa soluzione si separa dapprima, in quantità limitata, un' altra nuova binitrobromobenzina in piccole pagliette, che si purifica con facilità per ripetute cristallizzazioni dall' alcool, su di che ritornerò successivamente.

Le acque madri di questo composto danno dopo qualche tempo di spontanea evaporazione a bassa temperatura delle grandi tavolette nuotanti in un olio giallognolo. Questi cristalli, purificati per ripetute cristallizzazioni dall' alcool e in fine da una miscela di alcool e etere, possiedono una leggierissima tinta giallo verde, sono trasparenti e fondono a 59°,4. Cristallizzati dall'alcool, per raffreddamento, si presentano quali prismi sottili quasi aghiformi, mentre per svaporamento spontaneo d' una soluzione alcoolica-eterea risultano sotto forma di grandi tavolette.

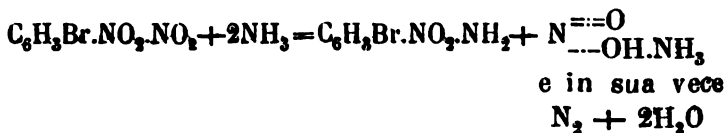
Il composto fu preparato nell'intendimento, di ottenere da esso una nuova binitrobenzina mediante successiva sostituzione del bromo col gruppo NH_2, e di questo coll'idrogeno. L'esperienza non ha verificato tale previsione, dando all'incontro un risultato del tutto differente; però mise in evidenza la costituzione del composto. L'ammoniaca alcoolica agisce su questo corpo soltanto ad una tempera-

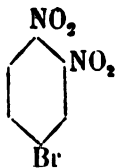
(1) A pag. 333 invece di questo punto si trova erroneamente 54°,6.

tura sorpassante di alcun poco i 180°; aperto il tubo, dopo essere stato riscaldato per alcuni giorni, vi si riscontrava una forte pressione, la soluzione giallo cupa si dimostrava soprasatura, cristallizzandosi nell'atto di versarla. In questo modo si ottennero degli aghi trasparenti di color giallo-arancio, i quali aumentarono considerevolmente per effetto di successiva evaporazione delle acque madri. Il composto fu lavato con acqua e ricristallizzato dall'alcool bollente, in cui si scioglie facilmente e cristallizza quasi per intiero per raffreddamento. Fondeva a 151°,4; tuttavia non era l'attesa binitroanilina, ma contenendo esso del bromo e un solo gruppo NO_2, risultava invece essere una nitrobromoanilina. Di modo che l'azione dell' ammoniaca non s'esercita sul bromo, ma sostituisce un gruppo NO_2, che esce allo stato di nitrito d' ammoniaca, rispettivamente a quello dei suo prodotti di scomposizione, azoto e acqua:

$$C_6H_3Br.NO_2.NO_2 + 2NH_3 = C_6H_3Br.NO_2.NH_2 + N{=O \atop -OH.NH_3}$$

e in sua vece

$$N_2 + 2H_2O$$

Sulla nitrobromoanilina così ottenuta agisce facilmente il nitrito d'etile in presenza di alcool; ne risulta della ortonitrobromobenzina fondente a 125°,5. Per tanto l' originaria binitrobromobenzina non può avere se non la formula:

NO_2, NO_2, Br (benzene ring: NO_2 at top, NO_2 at adjacent upper right, Br at bottom)

ed infatto è la nitrobromoanilina sopradescritta del tutto identica a quella risultante dalla nitroparabibromobenzina fondente a 61°,6.

2. *Prodotto di trasformazione della β Binitroortobiclorobenzina*, fondente a 101°,3

Essendo stato riconosciuto, come già accennai nell'introduzione, l'ortobiclorobenzina e l'ordinaria binitrobenzina essere rispettiva-

mente derivati delle due serie 1,4 e 1,3, veniva spontanea l'idea di sottoporre a nuove investigazioni le due binitrobiclorobenzine α e β, risultanti dalla nitroortobiclorobenzina, ottenuta la prima volta da Jungfleisch, e di giovarsene per la preparazione di una nuova binitrobenzina. In fatti era evidente che almeno in uno dei due prodotti non potevano trovarsi fra loro nella posizione 1,3 i due gruppi NO_2

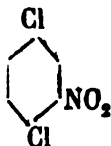
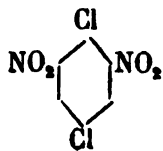
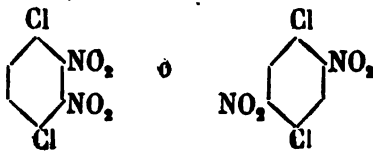
Nitroortobiclorobenzina

Cl, NO_2, Cl

α *binitrobiclorobenzina*

Cl, NO_2, NO_2, Cl

β *binitrobiclorobenzina*

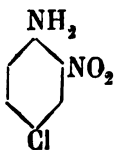
Cl, NO_2, NO_2, Cl ó Cl, NO_2, NO_2, Cl

Ora una di queste binitrobiclorobenzine e precisamente la modificazione α, che cristallizza in pagliette e che allo stato puro fonde a 104°,9; corrisponde, come è noto, al binitroclorofenol di Dubois, il quale, ho trovato, risulta anche dall'azione del cloro sul β binitrofenol di Huebner e Werner, e possiede quindi con questo la identica posizione dei due gruppi NO_2, e cioè quella 1,3 come sopra ho dimostrato (vedi p. 325 e 327).

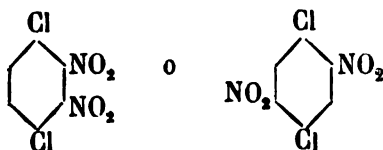
Per conseguenza una nuova binitrobenzina non poteva risultare se non dalla β binitrobiclorobenzina, cristallizzante in prismi fondenti a 101°,3, e che si forma sempre in piccola quantità. Preparai il composto in questione, constatai il suo punto di fusione 101°,3 ed anche le altre proprietà concordanti con quelle date da Engelhardt (1).

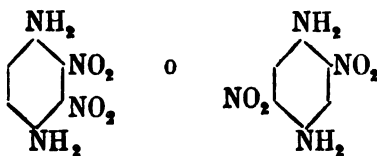
Onde effettuare nel composto la sostituzione inversa del cloro, lo riscaldai per alcuni giorni in tubi chiusi con ammoniaca alcoolica ad una temperatura fra i 150° ed i 160°, alla quale in fatti

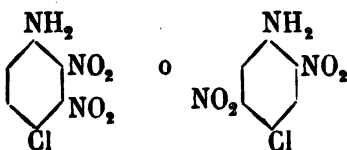
(1) Ricerche di Engelhardt e Latschinoff. Zeitschr. f. Chem. 1870, p. 234.

avvenne reazione. Siccome la mononitrobiclorobenzina cambia facilmente sotto queste circostanze 1 at. di cloro contro il residuo NH_2, trasformandosi in mononitroortocloroanilina:

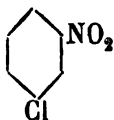
NH_2
NO_2
Cl

e siccome il nostro binitroderivato contiene ognuno dei due atomi di cloro rispetto ad un gruppo NO_2 nella medesima posizione in cui si trova verso quest'ultimo nel mononitrocomposto l'atomo di cloro che esce:

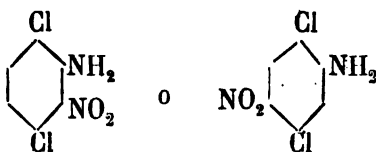
Cl, NO_2, NO_2, Cl o Cl, NO_2, NO_2, Cl

così era da aspettarsi, che ambedue gli atomi di cloro venissero sostituiti da altrettanti gruppi NH_2

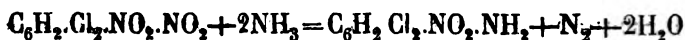
NH_2, NO_2, NO_2, NH_2 o NH_2, NO_2, NO_2, NH_2

non tolta però la possibilità che dopo uscito un atomo di cloro e sostituito con un residuo NH_2, quest' ultimo indebolisca l' azione del residuo NO_2 sull'altro atomo di cloro, e che in tal modo risulti una binitromonocloroanilina:

NH_2, NO_2, NO_2, Cl o NH_2, NO_2, NO_2, Cl

L'esperienza diede un risultato inaspettato. Il prodotto della reazione, previo svaporamento, si precipitò mediante dell'acqua, lo si lavò con acquao, e lo si purificò mediante la distillazione nel vapor acque. Risultarono degli aghi gialli, fondenti a 66°,4 e facilmente sublimabili. Il composto conteneva del cloro, e quindi non era la binitroanilina che si dovea ottenere secondo il primo modo di vedere. Egli venne senz'altro sottoposto all'azione del nitrito di etile, che lo scompose energicamente, dando un prodotto cristallino che facilmente si ottenne puro mediante la distillazione nel vapor acqueo e la successiva cristallizzazione dall'alcool. Risultarono dei magnifici prismi di color giallo-verdognolo, che fondevano a 54°,6. Riscaldati questi per due giorni con ammoniaca in tubi chiusi a 150°,160°, diedero dei cristalli di cloruro ammonico e una soluzione giallo arancio cupo. Trattando questa con acqua, dopo averla concentrata, si ottenne un precipitato voluminoso il quale asciutto, si purificò mediante cristallizzazione dall'alcool nel quale era solubilissimo. Risultarono bei aghi di color arancio cupo aggruppati in sfere, fondenti a 116°,4 e notevolmente volatili già alle ordinarie temperature. Trattando questa sostanza in soluzione alcoolica col nitrito d'etile, distillando il prodotto della reazione mediante il vapor acqueo, e cristallizzando in fine il prodotto ottenuto, risultarono dei prismi e delle tavolette, leggierissimamente colorate in giallo e fondenti a 48°. Coll'analisi constatai che esse altro non erano che paranitromonoclorobenzina:

NO_2

Cl

Ne consegue, che l'azione dell'ammoniaca sulla binitroortobiclorobenzina non avviene nè secondo l'uno nè secondo l'altro dei due modi di vedere sopra esposti, ma si esercita invece sopra un residuo NO_2, che esce allo stato di azoto e acqua, e viene sostituito con NH_2, mentre rimangono nel composto i due atomi di cloro; di modo che risulta una nitrobicloroanilina della costituzione:

Cl NH_2 NO_2 Cl   o   Cl NH_2 NO_2 Cl

e la reazione può essere espressa coll'equazione seguente:

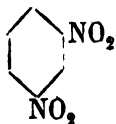
$$C_6H_2.Cl_2.NO_2.NO_2+2NH_3=C_6H_2\,Cl_2.NO_2.NH_2+N_2+2H_2O$$

Azione dell'acido nitrico sulla nitrobenzina

Il fatto che nella trasformazione diretta dei derivati benzinici monosostituiti in bisostituiti si producono quasi senz'eccezione da ognuno dei primi contemporaneamente due o tre degli ultimi, rese probabile che l'azione dell'acido nitrico sulla nitrobenzina generi anch'essa non una ma più binitrobenzine isomere. Tale supposizione trovava tanto più valido appoggio nella nota osservazione di A. W. Hofmann, secondo la quale la parafenilendiamina (preparata dalla binitrobenzina ordinaria) produce coll'ossidazione una piccola quantità di chinone, inquantochè ebbi a constatare, che per ripetute cristallizzazioni della binitrobenzina va diminuendo man mano la quantità di questo chinone per sparire finalmente del tutto. Per tale ragione ripresi a studiare in questo senso la binitrobenzina e precisamente i prodotti dell'azione dell'acido nitrico sulla nitrobenzina pura.

Riuscii al risultato che in quella reazione si formano probabilmente tutti e tre gli isomeri. Dei due nuovi potei finora studiarne uno in istato puro; mentre mi occupo ancora nell'isolare il secondo, la di cui presenza apparisce molto probabile da alcuni prodotti di scomposizione. Il generalmente ritenuto punto di fusione di 86° della binitrobenzina ordinaria fa supporre, che non la si ebbe sinora in istato puro, ma inquinato invece di non lieve quantità di UN isomero per lo meno.

Binitrobenzina ordinaria. (Parabinitrobenzina)

NO_2

NO_2

Nitrobenzina pura e cristallizzabile (ottenuta dalla benzina cristallizzabile) s'introduce poco a poco e senza raffreddare *in una* miscela di volumi uguali di acido nitrico (1,54 p. s.) e solforico fumante, in tale quantità da ottenere soluzione completa. Indi si

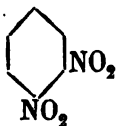
riscalda leggermente il tutto in palloni coperti per più tempo (12 a 14 ore) e sin al punto che un provino del prodotto oleoso che non tarda a separarsi alla superficie del liquido si solidifichi in modo completo avvenuto che sia il raffreddamento. Si versa la miscela in getto sottile in una grandissima quantità d'acqua, agitando continuamente; il prodotto, separatosi in istato abbastanza diviso, lo si raccoglie dopo qualche tempo su grandi imbuti senza filtro e lo si libera della maggior parte dell'acido lavandolo sotto un robinetto d'acqua. Successivamente si polverizza la binitrobenzina greggia e la si lava accuratamente in un apparecchio a spostamento. L'ultimo lavaggio, eliminato che sia la maggior parte dell'acido, dovrà essere fatto coll' acqua distillata inquantochè altrimente la calce dell'acqua ordinaria colora qualche poco il prodotto e rende difficile la successiva sua purificazione. Asciugato il prodotto, lo si scioglie in una grande quantità d'alcool bollente, e si raffredda poscia la soluzione sollecitamente, immergendola in acqua fredda e tenendola in continua agitazione. La massa cristallina, che si separa, si rimette di nuovo in un apparecchio a spostamento, e si lava con alcool tiepido sino a tanto che le colanti acque madri non si colorano più per l'aggiunta di alcool ammoniacale (1). Una o due ricristallizzazioni dall'alcool concentrato e bollente forniscono un prodotto assolutamente puro che fonde a 89°,8. Questo punto di fusione non si altera più per ricristallizzazione frazionata dai più svariati solventi. La parabinitrobenzina così ottenuta, all'infuori del punto di fusione, possiede in generale le proprietà sinora ammesse; si presenta sotto forma di lunghi aghi stiacciati, incolori, opachi o appena semitrasparenti, e che non si spezzano piegandoli.

100 parti di alcool (di 99,3 p. c.) a 24°,6 sciolgono 5,9 parti di binitrobenzina, mentre collo stesso alcool assoluto bollente la si scioglie in qualsivoglia proporzione.

Questa sostanza forma il prodotto principale dell' azione dell'acido nitrico sulla nitrobenzina ed è la parabinitrobenzina (1,3), corrispondente alla paranitroanilina fondente a 109°,9, alla parabibromobenzina ed alla resorcina. La parafenilendiammina da essa

(1) La colorazione rossa intensa, che si produce in principio, non è causata da una delle binitrobenzine isomere, ma da una sostanza che rassomiglia ai nitrofenoli. Eliminata per effetto del lavaggio, trovansi con essa tutti gli isomeri della binitrobenzina completamente nelle acque madri.

preparata, non fornisce nell'ossidazione alcuna traccia di chinone.

Metabinitrobenzina

Le riunite acque madri della precedente sostanza contengono ancor molta quantità di quella, e danno, dietro replicate evaporazioni (o parziali distillazioni dell' alcool), ancor varie cristallizzazioni di parabinitrobenzina pura o quasi pura. Concentrando ulteriormente, risulta una pasta cristallina formata principalmente da piccoli cristalli aghiformi e d'apparenza di lana. Quella pasta si distingue facilmente dai lunghi e stiacciati aghi della parabinitrobenzina e si riconosce già ad occhio nudo essere una miscela.

Le acque madri di questa forniscono un prodotto semifluido più o meno scuro, che si solidifica assai lentamente; nell' estate però mai per intiero. I detti aghi di apparenza lanosa si raccolgono e si lavano con alcool alquanto caldo, sino a che questo cola incoloro. Residua indisciolto un prodotto che si riconosce facilmente come una miscela di piccole lucenti fogliette ed aghi opachi, mentrechè le acque madri fortemente tinte contengono, oltre ad una piccola quantità di binitrobenzina inalterata, almeno quattro altre sostanze: meta- e para- (probabilmente anche orto-) binitrobenzina, una sostanza oleosa non volatile col vapor acqueo e finalmente un corpo colle proprietà dei nitrofenoli (1). La miscela che rimane nell'apparecchio di spostamento, consiste all'opposto, quasi esclusivamente, da due binitrobenzine (para- e meta), tra le quali predomina l'ultima delle or dette modificazioni. La si può purificare facilmente per ripetute cristallizzazioni dall'alcol bollente, ove si abbia l'avvertenza di usarne una grande quantità e di gettare le acque madri, prima di completo raffreddamento, inquantochè questa nuova sostanza è assai più difficilmente solubile nell'alcool bollente di quello che lo è la binitrobenzina ordinaria. È però più conveniente, di sciogliere il prodotto in acido acetico bollente, da cui pel raffreddamento si separa quasi unicamente la nuova sostanza qualora essa

(1) Se la nitrobenzina conteneva piccole quantità di nitrotoluene trovansi, in queste acque madri notevoli quantità di acido nitrodracilico e binitrobenzoico.

si trovava in preponderanza nella miscela impiegata. Una ulteriore cristallizzazione dall'alcool bollente conduce in questo caso ad un prodotto assolutamente puro.

Ambedue questi metodi danno un prodotto assai bello, e permettono si possa estrarre la maggior parte del nuovo corpo; ma pel grande consumo di alcool non sono raccomandabili se non per lavori su piccola scala.

Se si hanno invece quantità considerevoli di materia greggia, e che sia concesso di perderne una certa quantità, può seguirsi il metodo seguente. Dalle acque madri si distilla completamente l'alcol, ed il residuo si riscalda, previa aggiunta di molta acqua e d'una miscela di carbonato e bicarbonato di soda, per qualche tempo sul bagno maria; si decanta la bruna soluzione acquosa (contenente sali sodici di composti aventi le proprietà dei nitrofenoli), e si ripete questo trattamento fino a che la soluzione acquosa resta incolora. Indi si lava il residuo con acqua, e lo si sottopone a distillazione col vapor acqueo, operazione che elimina la nitrobenzina inalterata. Indi si riscalda sott' acqua fino a completa fusione delle binitrobenzine; poscia si lascia raffreddare sino a parziale solidificazione delle medesime, e si decanta in fine e la soprastante acqua e la parte ancor liquida della binitrobenzina. I primi cristalli formati si ricristallizzano due volte all' alcool, e nel caso che conservassero il loro primitivo colore alquanto bruniccio, si fanno ancor una volta cristallizzare da una piccolissima quantità di acido acetico bollente.

La nuova binitrobenzina cristallizza dall' alcool diluito per repentino raffreddamento in aghi stiacciati rassomiglianti all' acido benzoico sublimato, col quale dividono anche lo splendore. Sono quasi incolori, ma guardati in considerevoli quantità assumono una leggerissima tinta giallo-verde. Dall' alcool assoluto e bollente risultano grandi prismi d' una lieve tinta giallognola e fortemente striati, che sono formati da un aggregato di tante piccole tavolette. Dall'alcool assoluto e bollente in soluzione più diluita formansi grandi tavole trasparenti, molto bene sviluppate. Simili cristalli risultano anche dall'acido acetico glaciale e dall'etere, se le soluzioni non sono troppo concentrate; altrimenti ottengonsi cristalli opachi. Fondono a 117°,9 perciò ad una temperatura notevolmente più alta del corrispondente paracomposto: una miscela di quest'ultimo col metaderivato a' parti uguali, mostra un punto di fusione abbastanza costante che si trova fra 64° e 65°. La nuova

binitrobenzina si discioglie nell'alcool assai meno dell' ordinaria ; 100 parti di alcool bollente, di 99,4 p. c. disciolgono quasi 33 parti di sostanza, mentre a 24°,8 restano disciolte soltanto 3,8 parti. Il composto si discioglie invece più facimente in una soluzione alcoolica di binitrobenzina ordinaria.

Prodotti di riduzione della nuova binitrobenzina. Riducendo la binitrobenzina or ora descritta collo stagno e l'acido cloridrico, liberando la soluzione diluita dallo stagno coi noti mezzi, e svaporando indi sotto una corrente di acido solfidrico, risulta un sale quasi bianco, dal quale mediante potassa ed etere si estrae la base, che dopo la distillazione presenta tutti i caratteri e le reazioni della metabiamidobenzina di Griess. Il composto così ottenuto è completamente scevro del corrispondente ortoderivato ; e alla ossidazione (anche se impiegato in grande quantità) *non* fornisce traccie di chinone (1). La binitrobenzina perciò non può essere altro che il metabinitrocomposto.

Dopo questo risultato tentai, e con successo, la riduzione parziale. Questa avvenne assai più lentamente e richiese la presenza di una maggiore quantità di alcool, di quella che era necessaria per la formazione della paranitroanilina. Mentre 200 grammi di parabinitrobenzina pura, sospesi in una miscela di 2 litri di alcool e di 250cc. di ammoniaca, dopo 12 a 14 ore venivano dall' idrogeno solforato a freddo completamente ridotti, la stessa quantità della nuova binitrobenzina richiese anche coll' impiego della dop-

(1) Questo fatto in unione all'altro, citato a pag. 320 (parafenilendiamina), dimostra che la *formazione di chinone* a mezzo di ossidazione, come via per la determinazione del luogo chimico, non è punto così incerta, come alcuni chimici sostengono. Questo metodo, per l'estrema sensibilità della reazione, richiede sostanze rigorosamente purificate; in mani poco esperte può condurre a degli errori soltanto, qualora si lasci completamente fuori di considerazione il rapporto quantitativo fra materiale e prodotto.

Io sostengo quindi per il nitrofenol non volatile perfettamente dimostrata la da me ad esso attribuita *orto* posizione (posiz. idrochinone); naturalmente intendendo sotto *orto* derivati le sostanze appartenenti coll' idrochinone ad una e medesima serie, per la quale non soltanto *mai ammisi* la posizione 1,2, ma la combattei anzi fin da principio (Giorn. di Sc. nat. ed econ. vol. V, p. 233. Palermo 1869) e da me solo, di fronte agli altri chimici.

Le osservazioni del Huebner (Ann. Chem. Pharm. 172 p. 113) basano quindi su un suo malinteso, inquantochè *egli ed io intendiamo per* ORTO DERIVATO *due cose del tutto diverse*. Del resto la denominazione *orto* (ὀρθός, come noto, dice retto, diritto) ha un senso soltanto, se usata col significato originario, da me primieramente introdotto (vedi p. 310).

pia quantità di alcool, un tempo assai maggiore; inquantochè dopo 4 giorni trovavasi ancor gran parte della sostanza inalterata. Si procedette perciò ad un leggiero riscaldamento, che facilitava assai la trasformazione. Il prodotto addizionato di acido cloridrico, e liberato mediante distillazione dalla maggior parte dell'alcool, si distillava col vapor acqueo previo aggiunta di potassa. S'ottenne in tal modo della metanitranilina purissima e fondente a 71°,5. Alcuni anno or sono, che Haarhaus (1) nella riduzione della ordinaria binitrobenzina aveva prescritto di operare a freddo, imperochè in caso contrario asseriva ottenersi un prodotto di difficile purificazione. Dal fatto accennato ci è lecito ammettere, con molta probabilità che la binitrobenzina impiegata da Haarhaus, altro non era che una miscela delle due binitrobenzine, delle quali l'ordinaria si ridusse a freddo, mentre l'altra venne ridotta soltanto a caldo e dopo ridotta la prima. In fatti constatai, che la binitrobenzina ordinaria, se pura, può benissimo ridursi a caldo se si evita un troppo grande eccesso di solfuro ammonico.

È prezzo dell'opera insistere sopra il punto di fusione eccezionalmente alto *della* metabinitrobenzina, essendo noto che i metacomposti in genere possiedono punti di fusione più bassi di quelli dei derivati delle altre serie.

MONO- NITROBIBROMOBENZINE E PRODOTTI DI TRASFORMAZIONI LORO

Dei sei derivati mononitrici delle bibromobenzine si conosce da molto tempo una modificazione, e precisamente quella fondente a 85°, e che s'ottiene per l'azione dell' acido nitrico sulla ortobibromobenzina. In questi ultimi anni, mercè i lavori di Riese, di Meyer e Stueber, venimmo a conoscere, almeno nelle proprietà principali, ancor due altre modificazioni, che prendono origine nello stesso modo dalle due altre bibromobenzine.

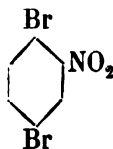
In base a quanto già dissi nell'introduzione, un dettagliato studio delle diverse nitrobibromobenzine offrì per me un speciale interesse, tanto come mezzo per la determinazione del luogo chimico, quanto per stabilire le differenze nelle proprietà fisiche e chimiche fra composti isomeri. Non risparmiai perciò nè lavori nè materiale per ottenere la serie completa di queste sostanze; e cinque

(1) Ann. Chem. Pharm. vol. 135 pag. 164.

di esse le ottenni in istato puro ed in quantità sufficiente per conseguire il mio scopo; mentre la sesta non mi fu dato ottenerla sinora completamente pura. Per maggior chiarezza le descriverò in ordine alle bibromobenzine a cui si riferiscono, facendo però notare che non tutte quante si possono ottenere in via diretta da queste. Tratterò per ognuna di esse i derivati delle trasformazioni da me studiate.

Nitrocomposto ecc. dalla ortobibromobenzina.

La *nitroortobibromobenzina* possiede in tutto le proprietà che i diversi autori le attribuiscono; fonde a 85°,4 e cristallizza da una miscela di alcool e etere in grandi tavolette giallo-verdi, trasparenti, la cui forma cristallografica non si potè finora determinare in causa della loro sottigliezza e del costante incurvamento di alcune delle loro facce. Varii angoli concordano con quelli del derivato clorurato corrispondente, di modochè pare esistere isomorfismo fra i due composti. Lo schema seguente rappresenta la sua costituzione:

Br
NO_2
Br

come sarà dimostrato in seguito. Una miscela calda di acido nitrico e solforico fumanti, trasforma il composto dopo qualche tempo in due binitroortobibromobenzine isomere; la riduzione invece fornisce la bibromanilina di Meyer e Wurster la quale per sostituzione del suo residuo NH_2 con bromo, dà origine alla tribromobenzina di Mitscherlich (vedi questa).

Nitroortobromanilina. L' azione dell' ammoniaca alcoolica sulla nitroortobibromobenzina fu già studiata da Meyer e Wurster; solo la temperatura che questi chimici asserirono come necessaria per la reazione è troppo alta. Riscaldando il nitrocomposto puro con un eccesso di alcool saturo di ammoniaca per circa 20 ore a 160°-165°, si trasforma totalmente nella nitroamidobromobenzina già descritta da questi chimici, senza che si formi la benchè minima traccia di quella sostanza catramosa che essi dovettero separare mediante l'etere. Compiuta la reazione, si versa la soluzione arancia nell'acqua, e si di-

scioglie il precipitato formantesi nell'acqua bollente. Pel raffreddamento ottengonsi magnifici aghi giallo-ranciati, abastanza lunghi, che ad eccezione del punto di fusione (che trovai per varj preparati in modo concordante a 111°,4), presentano le proprietà descritte da Meyer e Wurster. L'acido cloridrico concentratissimo trasforma il composto in un magma a scaglie bianche che vengono completamente scomposte anche da una piccolissima quantità d' acqua. L' acido nitrico di 1,38 discioglie facilmente questa anilina sostituita, formando una soluzione quasi incolora.

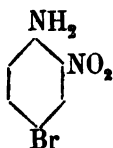
Come è già noto, ottiensi da questa nitroamidobromobenzina, mediante riduzione e successivo trattamento prolungato con amalgama di sodio, la metabiamidobenzina di Griess.

Il nitrito di etile trasforma il composto a freddo in un diazoamidocomposto che cristallizza in grande tavolette rombiche incolori; riscaldando queste leggermente, previo aggiunta di una miscela di alcool e nitrito di etile, ha luogo uno sviluppo di azoto e formazione di aldeide, e si produce della paranitrobromobenzina, che per distillazione nel vapor acqueo e successiva cristallizzazione dall'alcool, si ottiene direttamente pura, e che fonde a 56°,4.

Per tanto appartiene questa anilina sostituita alla serie dei composti 1,3,4, e può considerarsi collo stesso diritto o come monobromometanitroanilina, o come nitroortobromoanilina o infine come amidoparanitrobromobenzina. La sua costituzione s' esprime collo schema:

NH_2

NO_2

Br

che anche Meyer e Wurster diedero in seguito ad altre considerazioni.

Se si sospende in un grande eccesso di acido cloridrico diluito questa nitroamidobrobenzina in istato di polvere finissima, e la si tratta con bromo mediante aspiratore, sino a saturazione, ottiensi un voluminoso precipitato giallo e cristallino, che cristallizzato dall'alcool fonde a 127°,3 ed è indentico alla bibromometanitroanilina, come fu confermato mediante le proprietà della nitroparabibromobenzina fondente a 104°,5 che risulta da ambedue per l'azione del nitrito d'etile.

La metanitroortobromanilina è identica al composto ottenuto da Huebner, che nitra la ortobromoanilina (detta ottaedrica). La si ottiene

anche riscaldando in tubi chiusi a 190° sino a 200° il bromonitroanisol (fondente a 87°, e corrispondente al bromometanitrofenol di Brunk); però anche dopo alcuni giorni trovasi ancor inalterata gran quantità di quell'anisol; inoltre si forma nello stesso tempo una piccola quantità di metilamina a fianco di bromometanitrofenato di ammoniaca.

Nitroparabibromobenzine ecc.

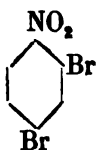
La parabibromobenzina sotto l'influenza dell'acido nitrico, fornisce una miscela di due mononitroderivati, di cui il prodotto principale corrisponde alla bibromoanilina ordinaria. Una terza modificazione ottenni in via indiretta, sostituendo con idrogeno il residuo NH_2 nei sopradescritti derivati bibromurati della orto- e della metanitroanilina.

Nitroparabibromobenzina corrispondente alla bibromoanilina ordinaria. La parabibromobenzina si comporta differentemente verso l'acido nitrico, a secondo la concentrazione di questo, e a secondo la temperatura dell'ambiente. Se l'acido nitrico possiede la densità 1,54 e se la temperatura esterna non è sotto i 20°, ha luogo una reazione appena introdotta che sia la parabibromobenzina; la miscela si riscalda spontaneamente e la bibromobenzina si discioglie subito.

Se invece la concentrazione dell'acido è minore, abbisogna un riscaldamento esterno più o meno prolungato perchè si produca soluzione. I prodotti sono nell'uno e nell'altro caso gli stessi; soltanto osservansi leggiere differenze nelle rispettive quantità, inquantochè la quantità della seconda cresce colla concentrazione dell'acido e colla temperatura di questo; benchè, essa quantità, anche in queste condizioni favorevoli, formi sempre una piccola frazione del prodotto. Versando la formata soluzione nell'acqua, risulta un precipitato che subito diventa solido. Dopo lavaggio con acqua, lo si cristallizza dall'alcool bollente. Risultano cristalli aghiformi, che lasciati nelle acque madri, si trasformano dopo alcune ore in un aggregato di piccoli prismi di color giallo verdognolo. Essi vengono polverizzati e ripetutamente lavati con alcool. Ricristallizzandoli dall'alcool bolente, si ottengono perfettamente puri e formano ordinariamente grandi tavolette del colore che caratterizza i cristalli dello zolfo puro naturale. Fondono a 61°,6 e s'ottengono specialmente belli per evaporazione d'una soluzione eterea addizionata di un po' di alcool.

Sono poco solubili nell'alcool freddo, sciolgonsi invece facilmente nel caldo; la soluzione satura deposita la sostanza dapprima allo stato di olio, che col raffreddamento si solidifica. Questa nitroparabibromobenzina è facilmente volatile col vapor acqueo e si sublima inalterata, se riscaldata con cura. Una miscela degli acidi nitrico e solforico fumanti, la trasforma facilmente in binitroparabibromobenzina fusibile a 117°,4 e descritta in avanti.

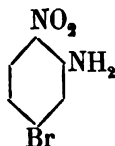
Riducendola collo stagno e l' acido cloridrico, e sottoponendo il prodotto, dopo aggiunta di potassa, alla distillazione coll'aiuto del vapor acqueo, risulta bibromoanilina ordinaria, la quale si riconosce pel suo punto di fusione, per la sua trasformazione in tribromoanilina e per ritrasformazione nella parabibromobenzina dalla quale in ultimo luogo era risultata. Questa bibromoanilina per la sostituzione del residuo NH_2 con idrogeno, fornisce anch'essa la tribromobenzina di Mitscherlich. La costituzione di questa nitroparabibromobenzina s'esprime collo schema:

NO_2
Br
Br

Nitroparabromoanilina. Un riscaldamento (prolungato per 12 a 15 ore) dell' or descritto composto con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 155°-160°, lo trasforma facilmente ed in modo completo in una nitrobromoanilina, la quale a causa della sua minore solubilità, trovasi dopo il raffreddamente sotto forma di prismi od aghi cristallizzati nei tubi. La soluzione ne contiene un'altra quantità che dopo concentrazione si può precipitare coll' acqua. L'uno e l'altro prodotto si ricristallizzano una volta dall'alcool bollente, che li depone in grandi aghi trasparenti di color giallo rosso e aventi un leggierissimo riflesso azzurro. Sono pochissimo solubili nell' acqua, anche bollente; si sciolgono abbastanza bene nell'alcool caldo, molto meno nel freddo; possiedono un leggiero odore aggradevole e fondono a 151°,4 sublimandosi parzialmente in piccole pagliette. Si discioglie difficimente negli acidi; dalla soluzione in acido nitrico di 1,38 s' ottiene dopo alcune ore ancor inalterata mediante l'aggiunta di acqua (1); dopo un tempo mag-

(1) Trattando questa soluzione subito, dopo aver aggiunto un eccesso di nitroparabromanilina in polvere finissima, con una rapida corrente di acido nitroso, fino a-

giore subisce una trasformazione, e la soluzione fornisce colla potassa un derivato del fenol che cristallizza in pagliette quasi incolori; fonde a 81°,4 e differisce decisamente dal binitroparabromofenol, più avanti descritto.

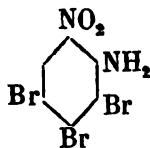
Riducendo la nitroparabromoanilina con stagno e acido cloridrico e trattando il prodotto con amalgama di sodio, si ottiene la metabiamidobenzina di Griess; trattandola invece col nitrito di etile, si trasforma in ortonitrobromobenzina, che colla distillazione nel vapor acqueo si ottiene incolora, e dopo essere stato cristallizzato dall'alcool fonde a 125°,5. Nel composto trovansi perciò il bromo, verso il residuo NH_2 nella posizione para, verso quello NO_2 nella orto; e finalmente il NO_2 ed il NH_2 fra loro nella meta, ed anch'esso composto appartiene alla serie 1.3,4, e può essere considerato o come bromometanitroanilina, o come nitroparabromoanilina o anche come amido-ortonitrobromobenzina. La sua costituzione s'esprime collo schema:

NO_2 / NH_2 / Br

e esso è identico col prodotto dell'azione del NH_3 sulla nitroparanitrobromobenzina (vedi binitrobenzine isomere).

Bibromonitroparabromanilina. La nitroparabromanilina, sospesa nell'acido cloridrico, ed esposta all'azione del bromo, arrivante mediante una corrente d'aria, cambia due atomi d'idrogeno contro due di bromo e si trasforma in una tribromometanitroanilina, che non può essere ottenuta per l'azione del bromo sulla metanitroanilina, visto che in tale ultimo caso, dopo sostituiti due atomi d'idrogeno con bromo, l'azione di questo cessa. Ripetuta cristallizzazione dall'alcool bollente rende facilmente pura la tribro-

chè siasi quasi tutta disciolta, e precipitando indi la soluzione diluita e filtrata, con una soluzione di bromo in bromuro di potassio, s'ottiene un precipitato voluminoso giallo intenso, il quale, dopo essere stato lavato ed asciugato) scomposto coll'alcool assoluto fornisce la stessa nitreparabibromobenzina, che servì di punto di partenza per la anilina sostituita, il che dimostra che nell'azione dell'ammoniaca a 160° non avviene alcun spostamento.

mometanitroanilina, che forma dei piccoli aghi giallo-citrini, fonde a 161°,4 e si volatilizza parzialmente coll' alcool. Questa sostanza ha la formola:

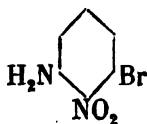
NO_2 / NH_2 / Br / Br / Br

e si trasforma sotto l' influenza del nitrito di etile in una nuova modificazione della nitrotribromobenzina, fusibile a 111°,9 e corrispondente alla sin'ora mancante tribromobenzina 1,2,3 (vedi questa).

Altra nitroparabibromobenzina (fondente a 82°,6).

Questo prodotto, che prende anch' esso origine dall' azione dell'acido nitrico sulla parabibromobenzina, resta nelle ultime acque madri alcooliche, le quali separano per ultimo una sostanza oleosa in cui formansi dopo qualche tempo grandi prismi incolori. Questi, raccolti meccanicamente e ricristallizzati, forniscono laminette o prismi incolori, fondenti a 82°,6. Possono essere sublimati, e sono anche volatili col vapor acqueo. Se ottenuti per raffreddamento repentino d'una soluzione satura a caldo, sono opachi bianchi e hanno uno splendore di seta.

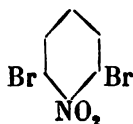
Siccome le quantità della sostanza delle quali poteva disporre non avrebbero potuto fornire una quantità sufficiente della corrispondente bibromobenzina per caratterizzarla col punto d' ebollizione ecc., così non ho neppure tentato la riduzione della bibromoanilina, ma ho eseguito alcune altre esperienze che con sagrificio di assai meno materiale avrebbero dovuto metterne in chiaro la costituzione.

Riscaldai da prima la sostanza in tubi chiusi con ammoniaca, che difficilmente e soltanto al di sopra di 180° agisce, ma anche in questo caso lentamente. Sperai ottenere una nuova nitroparabromoanilina:

H_2N / Br / NO_2

la quale, trattata col nitrito di etile, poteva dare metanitrobromobenzina.

Il risultato però dimostrò, non avvenire la reazione in quel modo, formandosi direttamente una nitroparafenilendiammina, solubilissima in alcool, dal quale cristallizza in aghi rosso-bruni, e che col nitrito d'etile fornisce nitrobenzina.

Tentai anche di nitrare un'altra volta questa nitroparabibromobenzina, per vedere se alle volte si generasse un binitroprodotto identico a quello fondente a 117°,4 che risulta dalla nitrobibromobenzina fondente a 61°,6. Una miscela degli acidi nitrico e solforico fumanti agisce anche in grande eccesso e a caldo difficilmente, e abbisogna un trattamento prolungato da 5 a 6 ore onde effettuare la reazione. Il prodotto risultante, di color giallo verde, è difficilissimamente solubile nell'alcool, e differisce completamente dall' altra binitroparabibromobenzina. La costituzione della nitroparabibromobenzina descritta si esprime (per esclusione) collo schema:

Br Br
NO_2

Nitroparabibromobenzina simmetrica. Le due sopradescritte bibromonitroaniline, le preparai non tanto per loro stesse, quanto per servirmene come mezzo di ottenere le sinora sconosciute modificazioni delle nitrobibromobenzine. Oltre al trattamento delle nitroaniline con bromo tentai molte altre vie per ottenere delle bibromonitroaniline, per le quali, come è facile avvedersi, sono possibili 16 modificazioni, di cui per sostituzione inversa del residuo NH_2:

3	dovrebbero	dare	la	nitrobibromobenzina	1,2,4 (1)	o	1,3,4 (2)
2	»	»	»	»	1,2,6	»	1,3,2
2	»	»	»	»	1,3,5	»	1,3,5
3	»	»	»	»	1,2,5	»	1,4,5
3	»	»	»	»	1,3,4	»	1,2,4
3	»	»	»	»	1,2,3	»	1,2,3.

(1) Scritti in maniera che il gruppo NO_2 stia sempre al posto 1.

(2) Scritti in modo che i due primi numeri esprimano la posizione dei due atomi di bromo; mentre il terzo indichi il luogo del gruppo NO_2.

Le molteplici esperienze che feci onde procurarmi un maggior numero delle nominate bibromonitroaniline non diedero se non o l'una o l'altra delle due già descritte modificazioni (1), e queste col nitrito di etile fornirono ambedue la stessa nitrobibromobenzina, che contiene i due atomi di bromo fra loro nella posizione para; e che passo a descrivere.

La sua preparazione non presenta difficoltà e riesce ugualmente bene colle due bibromonitroaniline (orto- e meta-). Bisogna servirsi di alcool assoluto, quasi saturo di acido nitroso, impiegarne un eccesso e mantenere questo eccesso durante la scomposizione, annettendo al pallone un lungo refrigerante. La reazione incomincia senza riscaldamento esterno, appena introdotto l'amidocomposto (2); la miscela si riscalda spontaneamente, svolge dell'azoto e dei vapori di aldeide, e l'amidoderivato si discioglie. È opportuno impiegare verso la fine un leggiero riscaldamento previa l'aggiunta d'un altro po' di nitrito d'etile. Pel raffreddamento cristallizzano degli aghi più o meno colorati, in grande quantità, e dalle acque madri risulta per l'evaporazione una seconda cristallizzazione di essi. Per purificarli si raccolgono sopra filtro, e dopo averli lavati con un po' di alcool, si sottopongono alla distillazione col vapor acqueo. In fine si cristallizza una o due volte il prodotto ottenuto dall'alcool bollente. In tal modo formansi dei cristalli costituiti da laminette assai sottili, d'una larghezza di 2 a 3mm. e di una lunghezza limitata soltanto dalla grandezza del vaso in cui avviene la cristallizzazione. In tubi lunghi ottengonsi cristalli di oltre 30cm. di lunghezza. Questi cristalli possono essere piegati senza rompersi, sono elastici, quasi incolori e perfettamente trasparenti. Fondono a 104°,5 e possono essere sublimati. Dall'etere risultano invece grandi prismi e tavolette, trasparenti ed incolori anch'essi, aventi angoli di 45° e 90°, cristalli che non possono essere piegati senza clivarsi.

Questa nitrobibromobenzina è molto stabile; l'ammoniaca alcoolica concentratissima non agisce su di essa, anche se riscaldata la miscela in tubi chiusi a 215° per più settimane. Verso 220° pare avvenga scomposizione, la miscela si colora in bruno, si formano

(1) Vedi azione del bromo sulle nitroaniline, e precisamente bibromoortonitroanilina e bibromometanitroanilina.

(2) Per la bibromoortonitroanilina è necessario. impiegarla allo stato di polvere finissima, mentre per la bibromometanitroanilina ciò e superfluo a causa della sua assai maggiore solubilità.

dei piccoli aghi rosso-bruni, e dopo poche ore di riscaldamento i tubi esplodono.

Una miscela degli acidi nitrico e solforico fumanti agisce lentissimamente su questa nitrobibromobenzina, che rispetto alla sostituibilità del suo idrogeno col gruppo NO_2, presenta la stessa resistenza che caratterizza la paranitrobromobenzina (1,3) fondente a 56°,4. In ambedue l'introduzione d'un altro NO_2 riesce soltanto, se s' impiegano i due acidi in istato concentratissimo, e se si fa agire per molto tempo un grandissimo eccesso di essi alla temperatura del bagno maria sul composto.

Nuova bibromoanilina. Riducendo la paranitrobibromobenzina (fondente a 104°,5) collo stagno e l'acido cloridrico, soprasaturando con potassa e distillando il tutto in una corrente di vapor acqueo, passa una nuova bibromanilina, che cristallizza in aghi bianchissimi, fonde a 56°,5 e possiede delle proprietà basiche assai pronunciate. L'idroclorato cristallizza in aghi stiacciati, e può essere ricristallizzato facilmente dall'acqua, se questa contiene un po' di acido cloridrico. L'acqua pura se aggiunta in grande quantità scompone parzialmente questo sale.

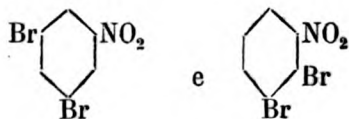
Il nitrito di etile, se impiegato in eccesso e in presenza di alcool, agisce energicamente su questa bibromoanilina, trasformandola in una bibromobenzina. Questa si ottiene pura, distillandola semplicemente col vapor acqueo, e sottoponendo il prodotto oleoso, dopo averlo asciugato coll'anidride fosforica alla distillazione. Si ottiene in tal modo un unico prodotto ed in grande quantità rispetto alla bibromoanilina impiegata, prodotto che possiede il punto d'ebollizione, il peso specifico e tutte le altre proprietà della para- (1,3) bibromobenzina. Lo trasformai anche nei due nitrocomposti caratteristici, fondenti rispettivamente a 61°,6 e 82°,6.

Sostituendo con bromo il residuo NH_2 di questa bibromoanilina (passando pel diazocomposto), s'ottiene la tribromobenzina simmetrica fondente a 119°,6 (vedi questa).

Pentabromoanilina. Se si sospende l'or ora descritto idroclorato in molta acqua addizionata d'un po' di acido cloridrico, e si tratta il tutto con bromo allo stato di vapore sino a saturazione, risulta un precipitato voluminoso, bianco, che raccolto su filtro, lavato e asciugato si purifica facilmente disciogliendolo in una miscela di 1 vol. alcool assoluto e 2 vol. di toluene. L'alcool solo scioglie anche al suo punto d'ebollizione pochissimo del composto. Per il raffreddamento ottengonsi grandi aghi piramidali, trasparenti e pre-

sentanti uno splendore quasi adamantino. La sostanza non fonde ancora a 222°. Fino ad ora non pervenni a sostituire con idrogeno il residuo NH_2 di questa sostanza, e preparare la pentabromobenzina, inquantochè il nitrito d'etile non agisce ad ordinarie temperatura e presione su questa anilina sostituita, il che dipende probabilmente dalla difficile solubilità nell'alcool.

Costituzione della nitrobibromobenzina simmetrica. In quanto concerne la struttura di questa benzina sostituita, abbiamo sufficienti dati per stabilire con tutta certezza la posizione dei due atomi di bromo fra loro, come pure quella in cui trovasi il residuo NO_2 verso uno di questi; mentre ci mancano ancora i fatti per provare il rapporto dello stesso gruppo verso l'altro atomo di bromo. La formazione della nitrobibromobenzina in quistione mediante la bibromometanitroanilina, che alla sua volta risulta per l'introduzione d'un atomo di bromo nella nitroortobromoanilina, o amidoparanitrobenzina (vedi nitroortobibromobenzina ecc.) dimostra che essa contiene il gruppo NO_2 rispetto ad un atomo di bromo nella posizione para (binitrobenzina ordinaria). Daltro canto risulta dal comportamento del suo prodotto di riduzione e cioè della bibromanilina fondente a 56°,5, verso il nitrito di etile, che fornisce parabibromobenzina (vedi p. preced.) la stessa posizione para pei due atomi di bromo fra loro. Questi due singoli fatti, presi insieme, diventano assai importanti, inquantochè da loro soli e senza dover ricorrere ad ipotesi di sorta, escludono per la nitrobibromobenzina di cui si tratta, *quattro* delle sei formule delle sei nitrobibromobenzine, e lasciano perciò per essa possibili le ***sole due*** formule:

Br, NO_2, Br e NO_2, Br, Br

di cui la prima si dimostrerà in seguito essere la vera (vedi tribromobenzina simmetrica).

Nitrometabibromobenzina ecc,

L'acido nitrico di 1,54 densità discioglie quasi istantaneamente la meta- (1,2) bibromobenzina; e la reazione è tanto più violenta, quanto è minore la purezza di questa. Un acido meno concentrato

agisce con minore energia e richiede, se il composto bromurato è perfettamente puro, leggero riscaldamento per il compimento della reazione. Versando le formate soluzioni nell'acqua si separa un prodotto oleoso che lentamente si trasforma in una massa pastosa. Da questa si estrae facilmente il prodotto principale disciogliendola a caldo nell'alcool assoluto, e ricristallizzando i cristalli, che si formano pel raffreddamento, più volte, e cioè 1 volta dall'acido acetico cristallizzabile e indi due o tre volte dall'alcool assoluto, nei quali solventi il composto è assai solubile. Quando è puro, forma dei lunghi aghi stiacciati aggruppati a guisa di ventaglio e d'una leggerissima tinta giallo-verdastro. Da soluzioni diluite risultano per l'evaporazione spontanea dei grandi prismi trasparenti, mentre un prodotto meno puro all'incontro suol cristallizzare in finissimi aghi bianchi. La sostanza pura fonde a 58°,6 e può essere sublimata se s'impiega leggerissimo calore. La nitrometabibromobenzina, come si dimostrerà in seguito, appartiene alla serie 1,2,4 (1) ed è il punto di partenza per la preparazione di varie sostanze nuove.

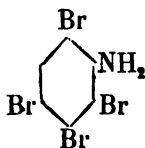
L'acido nitrico in presenza di acido solforico fornisce facilmente una binitrometabibromobenzina, che sino ad ora non potei studiare.

Per riduzione si forma una nuova bibromoanilina, cristallizzabile, bianca, fondente a 80°,4 che si distingue dalla ordinaria per le sue energiche proprietà basiche. Il nitrato, mediante trasformazione in diazocomposto, perbromuro e scomposizione di questo con alcool fornisce, come la bibromoanilina ordinaria, e come quella di Meyer la tribromobenzina di Mitscherlich. Colla ultima bibromanilina, pare divida anche il comportamento contro il bromo, trasformandosi, dietro esperienze non ancora completamente terminate, nella tetrabromoanilina (descritta a p. 328) fondente a 115°,3 e della struttura:

Br

NH_2

Br Br

Br

Nitrometabromoanilina. Riscaldando per più giorni e in tubi chiusi la or descritta nitrometabibromobenzina, fondente a 58°,6, con un grande eccesso di ammoniaca alcoolica concentratissima alla

(1) Il gruppo NO_2 al posto 4.

temperatura di 180°-190°,essa si scompone facilmente de in modo completo, formando a fianco di bromidrato di ammoniaca una nuova bromonitroamidobenzina, la quale, essendo molto solubile nell' alcool, rimane completamente in soluzione. Per estrarla , si distilla la maggior parte dell' alcool, si precipita il residuo con acqua , e si cristallizza il copioso precipitato risultante dall' acqua bollente o meglio da alcool molto diluito. Specialmente da questo risultano bellissimi cristalli sotto forma di aghi finissimi d'un magnifico color giallo canario , fondenti a 104°,5. Questo prodotto coll' acido cloridrico concentrato fornisce un sale bianco ben caratteristico e assai bene cristallizzato , che è poco solubile nell'acido cloridrico concentrato, e che si scompone pel trattamento con acqua.

Con acido nitrico la base si scioglie sotto forma di soluzione incolora, la quale trattata con acido nitroso si trasforma rapidamente nel diazocomposto corrispondente , che col bromo in presenza di bromuro potassico fornisce un precipitato cristallino giallo chiaro, che coll' alcool rigenera la nitrometabromobenzina primitiva. Per la nitrometajodobromobenzina risultante per scomposizione dello stesso diazocomposto con acido jodidrico, vedi in seguito.

La nitrometabromoanilina si discioglie facilmente nel nitrito di etile, addizionato d'un po' d'alcool, con svolgimento di azoto e formazione di vapori di aldeide anche all'ordinaria temperatura. Compiuta la reazione, eliminando per mezzo della distillazione l'alcool e quella parte del nitrito etilico, rimasta inalterata, e aggiungendo dell'acqua al residuo, precipita una sostanza oleosa, che facilmente si può purificare distillandola col vapor acqueo e che indi si caratterizza quale paranitrobromobenzina (1,3), fusibile a 56°,4.

Riducendo la nitrometabromanilina, risulta una fenilendiamina monobromurata, che trattata a caldo con amalgama di sodio, cambia lentamente il suo bromo contro idrogeno, trosformandosi in tal modo nella nota orto- (1,4) biamidobenzina, la quale coll' ossidazione fornisce del chinone.

Se si discioglie la nitrometabromoanilina in un grande eccesso di acido cloridrico diluito, e si fa passare mediante aspiratore una corrente di aria satura di bromo attraverso la soluzione, precipita dal liquido una sostanza cristallina pesante , formata da lucenti aghi piccolissimi di un color giallo cromo chiaro. Questo precipitato, lavato che sia, asciugato e cristallizzato da una grande quantità di alcool concentrato e bollente, dà un prodotto perfettamente puro, che s'ottiene sotto forma di lunghi aghi stiacciati di color

giallo cedrino con legger riflesso azzurro, e che fonde a 202°,5. Queste proprietà, come pure i prodotti di scomposizione della sostanza (sostituendo il gruppo NH_2 con idrogeno o con bromo) mettono fuori d'ogni dubbio l'identità della sostanza colla bibromoortonitranilina.

Risulta da ciò che precede che la nitrobromoanilina descritta fa parte dei derivati della serie 1,2,4 e riunisce rispetto ai posti degli atomi d'idrogeno sostituiti, tutte e tre le possibili posizioni inquantochè il bromo trovasi rispetto al residuo NH_2 nella posizione meta (pirocatechina 1,2) e verso il residuo NO_2 nella para (resorcina 1,2) mentre NH_2 e NO_2 fra loro stanno nella orto (idrochinone 1,4).

Per tanto questa bromonitroanilina può essere considerata collo stesso diritto, o come nitrometabromoanilina, o come bromoortonitroanilina o finalmente anche come amidoparanitrobromobenzina, e la sua costituzione s'esprime collo schema:

NO_2

Br

NH_2

mentre alla nitrometabibromobenzina impiegata per la preparazione della detta anilina sostituita, appartiene la formola

NO_2

Br

Br

formola che trova una ulteriore conferma nella trasformazione della sostanza in tribromobenzina ordinaria (vedi in seguito).

Una sostanza del tutto identica alla or descritta nitrometabromoanilina risulta, se si discioglie la metabromoacetanilide (vedi pag. 330) in acido nitrico di 1,54 p. s., e se si saponifica con

potassa la nitrometabromoacetanilide, che si separa in aghi incolori, versando la soluzione dopo qualche minuto in acqua.

MONONITRODERIVATI DELLE BICLORO-, CLOROBROMO-, CLOROJODO-, BROMOJODO- E BIJODO-BENZINE.

Mononitrobiclorobenzine e prodotti di trasformazione.

Nitroortobiclorobenzina $C_6Cl.H\,NO_2.Cl.H_2$. Ottenuta secondo il metodo di Jungfleisch, cristallizza dall' alcool in grandi prismi e tavolette, trasparenti e leggiermente colorati in giallo-verde. Fonde a 54°,6 ed è facilmente volatile col vapor acqueo. Il composto, trattato a caldo con una miscela di acido nitrico e solforico fumanti, si trasforma in un miscuglio di due binitroortobiclorobenzine α e β, cristallizzanti l'una in laminette leggermente tinte in giallo-verde fondenti a 104°,9, e l'altro in aghi stiacciati o in prismi incolori, fondenti a 101°,5 e che si separano mediante cristallizzazione sistematica dall'alcool, nel quale il composto α è meno solubile (1).

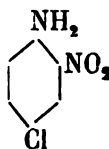
Nitroortocloroanilina. $C_6.Cl.H.NO_2.NH_2.H_2$. La nitroortobiclorobenzina riscaldata con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 165° circa, scambia facilmente un atomo di cloro contro un residuo di ammoniaca. Dopo 12 ore è compiuta la trasformazione, e nel tubo trovasi un'abbondante cristallizzazione di cloridrato di ammoniaca in un liquido giallo-arancio. Per purificare la anilina formatasi, si elimina per distillazione la maggior parte dell'alcool, e si precipita la rimanente soluzione ancor tiepida coll'acqua. Risulta un copioso precipitato cristallino e di color giallo-arancio che si lava con acqua e che si cristallizza dall'acqua bollente.

Per il raffreddamento formansi dei magnifici aghi alquanto stiacciati, intensamente colorati in giallo-arancio cupo (2), aventi un leggiero odore caratteristico, e fondenti a 116°,4 cioè ad una temperatura più elevata del derivato bromurato corrispondente. Dall'alcool, nel quale il composto è solubilissimo, risultano per spontanea evaporazione degli aghi aggruppati a sfere, di color an-

(1) Rispetto alla costituzione di queste due sostanze vedi p. 351.

(2) Il colore è più cupo di quello del composto bromurato, diversità proveniente dal maggior spessore dei cristalli.

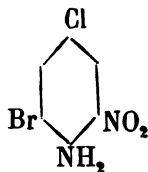
cor più scuro e che raggiunge quasi il rosso-mattone chiaro. La sostanza è già alle ordinarie temperature un po' volatile, e anche a grande distanza tinge la carta ec. in giallo. La sua costituzione è senza dubbio:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ \text{(anello benzenico con } NO_2 \text{ in orto e } Cl \text{ in para)} \\ Cl \end{array}$$

per la regione che il prodotto col nitrito di etile dà paranitroclorobenzina fusibile a 48°, mentre per riduzione di esso e prolungato trattamento della formatasi bromobiamidobenzina con amalgama di sodio risulta lentamente la (1,2) fenilendiamina di Griess.

In quanto alla nitroortocloroiodobenzina nella quale trasformasi la anilina descritta per sostituzione del suo gruppo NH_2 con jodio vedi in seguito.

Bromonitroortocloroanilina $C_6.Cl.H.NO_2.NH_2.Br.H$. Trattando la descritta nitroortocloroanilina, dopo averla sospesa nello stato di polvere fina in un grande eccesso di acido cloridrico di concentrazione media, mediante aspiratore coi vapori di bromo, sino a saturazione, aumenta d'assai il volume del precipitato e s'ottiene un prodotto microcristallino, di color giallo-cromo.

Questo lavato con acqua, asciugato e cristallizzato dall'alcool bollente, fornisce dei lunghi aghi trasparenti, molto splendenti, di color giallo-arancio chiaro e molto rassomiglianti al picrato potassico, col quale dividono il tricroismo. Fondono a 106°,4 e possono essere sublimati. Il composto ha la costituzione:

$$\begin{array}{c} Cl \\ Br \quad \quad NO_2 \\ NH_2 \end{array}$$

e se trattato con alcool saturo di acido nitroso, fornisce nitroclorobromobenzina simmetrica (vedi in seguito).

Nitroparabiclorobenzina $C_6Cl.H.Cl.NO_2.H_2$. Versando la parabiclorobenzina in acido nitrico di 1,54 densità, avviene una rea-

zione violentissima; la biclorobenzina galleggiando dapprima sull'acido nitrico, si discioglie rapidissimamente, e versato il tutto nell' acqua, precipita una miscela di varii nitrocomposti, difficilmente separabili in modo completo l' uno dall' altro. Il prodotto principale è un binitrocomposto, poco solubile nell'alcool, dal quale si separa in scaglie leggermente colorate in giallo-verde e dotate d'uno splendore quasi argenteo. Eliminato questo prodotto, formansi per concentrazione del liquido rimanente degli aghi piramidali e trasparenti, che possiedono press'a poco l'apparenza della metanitrobromobenzina (1,2), mentre rimane una notevole quantità d'una sostanza oleosa come acque madri. Si ottiene più facilmente e quasi come unico prodotto la nitroparabiclorobenzina, impiegando dell'acido nitrico più diluito (10 parti acido di 1,54 e 1 parte di di acqua) e riscaldando leggiermente se il composto tarda a sciogliersi. Precipitata e lavata con acqua e indi ripetutamente cristallizzata dall'alcool concentrato, risultano degli aghi piramidali, lunghissimi, trasparenti e di una leggiera tinta giallo-verdastra. Essi fondono a 32°,2 e sono abbastanza solubili nell'alcool freddo, solubilissimi nell' alcool bollente, e in qualunque proporzioni nell'etere. La sostanza possiede la costituzione, raffigurata dallo schema:

NO_2
Cl
Cl

come si dimostrerà in seguito. Vani riuscirono i tentativi di ottenere la sostanza in cristalli misurabili, servendosi di altri solventi.

Con acido nitrico concentratissimo, e meglio in presenza di acido solforico, il composto si trasforma in ***binitroparabiclorobenzina***, che nello stato puro fonde a 103°, e che da una miscela di alcool ed etere cristallizza in magnifici prismi trasparenti, aventi una leggierissima tinta verde-mare, e finalmente se trattata con potassa (concentrata di $1/6$) fornisce, oltre a cloruro potassico, un binitroparaclorofenato di potassa. Questo è giallo, poco solubile nell' acqua e dà un binitroparaclorofenol, che rispetto a tutte le sue proprietà presenta la massima analogia col corrispondente composto bromurato, che si trova descritto in seguito.

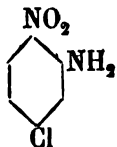
Nitroparacloroanilina $C_6Cl.H.NH_2.NO_2H_2$. Per un riscaldamento

della or descritta nitroparabiclorobenzina con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 160°, continuato per 8 a 12 ore, formasi un precipitato cristallino di sale ammoniaco, mentre la soprastante soluzione alcoolica ha aquistata un color giallo chiaro. Distillando una parte dell'alcool ed allungando il residuo con acqua tiepida, formasi un precipitato cristallino costituito da scaglie ed aghi stiacciati, aventi un magnifico color giallo. Triturati, lavati con acqua e ricristallizzati dall'alcool bollente, forniscono la nitroparacloroanilina allo stato puro in lunghissime laminette, di varii millimetri di larghezza, ma di minimo spessore. La sostanza così ottenuta fonde a 123°,2 e incomincia verso 112° a sublimare, formando delle pagliette, aventi lo stesso punto di fusione.

Si discioglie facilmente nell'acido cloridrico concentrato, ed anche nell'acido nitrico incoloro, formando soluzioni incolori, dalle quali l'acqua separa nuovamente la base inalterata.. È questa assai più solubile nell'alcool del composto bromurato corrispondente. La sua costituzione s'esprime:

NO_2

NH_2

Cl

Con una soluzione di nitrito d'etile in alcool, producesi immediatamente scomposizione; con abbondante sviluppo di gaz formasi dell'ortonitroclorobenzina (1,5), la quale, dopo la distillazione nel vapor acqueo, fonde a 83°,3. Riducendo questa, nitrocloroanilina con stagno ed acido cloridrico, risulta monoclorometabiamidobenzina, che con un prolungato trattamento con amalgama di sodio si trasforma nella meta- (1,2) biamidobenzina di Griess, e che si riconosce facilmente mediante il caratteristico comportamento con cloruro ferrico ecc.

La nitroparaclorobromobenzina e la nitroparabromoiodobenzina che risultano dalla descritta nitroparacloroanilina per sostituzione del suo residuo NH_2 con bromo o jodio, sono descritte in seguito.

Nitroparabiclorobenzina simmetrica. C_6.Cl.H.Cl.H.NO_2.H. Disciogliendo la ortonitroanilina in un grande eccesso di acido cloridrico diluito, trattando la soluzione con una lentissima corrente di cloro, e mantenendola fredda, formasi un abbondante precipitato giallo, d'aspetto poco cristallino, inquinato da una specie di resina bru-

niccia. Questo precipitato lavato con acqua ed asciugato, si tratta con una grande quantità di alcool bollente, che lascia indiosciolto sul filtro delle pagliette di splendore metallico, facilmente riconoscibili per tetraclorochinone o cloranilo. La soluzione alcoolica deposita per raffreddamento una specie d' un magma cristallino di color giallo-sporco, mentre nelle brune acque madri rimane disciolta la sopradetta sostanza resinosa. Il prodotto cristallino consta principalmente di *bicloroortonitroanilina*, contenente sempre però piccole quantità di cloranilo. Non avendo potuto malgrado le ripetute cristallizzazioni, eliminare completamente il cloranilo, sottoposi senz'altro la nitroanilina clorurata, quando era divenuta di color giallo-puro, all'azione del nitrito d'etile, ritenendo molto probabile, che la nitrobiclorobenzina risultante dovesse essere facilmente separabile dal cloranilo; e così avvenne. Perochè distillata la maggior parte dell'alcool ecc., e sottoposto il residuo, previa aggiunta di potassa, alla distillazione nel vapor acqueo, si ottenne la nitroparabiclorobenzina allo stato puro, mentre il cloranilo restò nel pallone allo stato di cloranilato.

Questa benzina sostituita, cristallizzata dall'alcool bollente; s'ottiene in lunghissime laminette, di 5 a 6 millimetri di larghezza e di piccolo spessore.

I cristalli sono quasi incolori, perfettamente trasparenti e possono essere piegati senza rompersi. Fondono a 65°,4, e del resto possiedono le proprietà fisiche e chimiche del corrispondenze composto bromurato (descritto a pag. 366), salvo la solubilità in alcool che è maggiore. Sopra di essi l'ammoniaca in tubi chiusi anche ad elevatissime temperature non esercita reazione di sorta; vengono ridotti dallo stagno ed acido cloridrico, trasformandosi in una nuova bicloroanilina ,. che alla sua volta sotto l'influenza del nitrito di etile fornisce para- (1,3) biclorobenzina.

Nitroclorobromobenzine

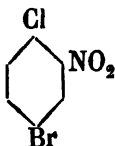
Nitroortoclorobromobenzina. La ortoclorobromobenzina, descritta a p. 342, si comporta coll'acido nitrico concentratissimo in tutto come il corrispondente composto bibromurato; e il precipitato cristallino, che risulta dalla soluzione nitrica dietro l' aggiunta di aqua, previo asciugamento cristallizzato dall'alcool, fornisce dei cristalli che rispetto a tutte le loro proprietà occupano un posto di mezzo fra la nitroortobicloro- e la nitroortobibromobenzina.

Il loro punto di fusione è 68°,6, e si mantiene costante anche dietro cristallizzazioni ripetute.

Riscaldando il prodotto con ammoniaca in tubi chiusi per 10 a 12 ore a 160°, avviene scomposizione e si forma una sostanza che presenta la più grande analogia colla nitroortobromoanilina, colla quale ha di comune anche il punto di fusione 111°,4. Dietro questi fatti pare essere la sostanza un corpo unico, e non una miscela, ed avrebbe la costituzione:

Cl

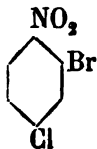
NO_2

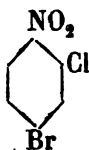
Br

I risultati però, a cui pervenni con una nitroparaclorobromobenzina, preparata per via diretta, fanno desiderare un'analisi completa della or descritta anilina, onde poter stabilire con certezza l'assenza del cloro; ciò che non feci, perchè non aveva ancor in quell'occasione la conoscenza degli accennati fatti.

Nitroparaclorbromobenzina C_6.Cl.H.Br.NO_2.H_2. La nitroparacloroanilina mescolata con acido nitrico di 1,38, sottoposta all'azione d'una corrente di acido nitroso, si discioglie tosto completamente e la soluzione fornisce, con una soluzione di bromo in bromuro di potassio, un copioso precipitato cristallino. Questo, raccolto su filtro, lavato con acqua, e asciutto che sia, scomposto con alcool assoluto, fornisce una nitroparaclorobromobenzina, che in base al processo di preparazione deve avere la costituzione:

NO_2

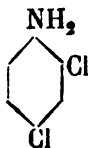
Br

Cl

Purificandola per distillazione nel vapor acqueo, e ripetuta cristallizzazione dall'alcool, nel quale è molto solubile, si ottiene sotto forma di aghi di leggiero colore giallo verdognolo, e fondenti a 49°,5, Riscaldata con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 160°, rigenera la nitroparacloroanilina.

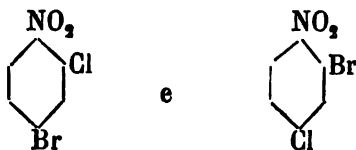
Un' altra *nitroparaclorobromobenzina* della stessa serie 1,3,4 e della costituzione:

dovrà con grande probabilità ottenersi, trattando la paranitroclorobromobenzina pura con acido nitrico. A quest'occasione volli tentare la preparazione della paraclorobromobenzina senza ricorrere all'impiego del cloruro di platino, e sottoposi della acetanilide sospesa nell'acqua all'azione del cloro, sospendendo la corrente quando l'aumento subìto dal prodotto, corrispondeva ad 1 mol. di cloro. Attraverso tale miscela feci passare una corrente di aria satura di bromo, e di questo pure impiegandone 1 mol. Il prodotto lavato con acqua ed asciugato, venne saponificato con potassa e indi sottoposto a distillazione col vapor acqueo. Dalla miscela complessa si eliminarono, mediante l'acido cloridrico in modo conosciuto, le aniline mono- e tri- sostituite, e il prodotto rimanente lo si scompose col nitrito d'etile. Le ottenute benzine bisostituite, purificate colla distillazione nel vapor acqueo, si frazionarono rigorosamente, previo asciugamento con anidride fosforica. Si prevedeva che questa miscela doveva contenere almeno tre prodotti, cioè parabiclorobenzina, paraclorobromobenzina e parabibromobenzina, e si aspettava di trovare predominante il secondo di questi 3 prodotti. La distillazione frazionata, molte volte ripetuta, diede in fatto della parabicloro- e della parabibromobenzina pure, e fornì una sostanza avente il punto d'ebollizione costante 196°, oltre due frazioni distillanti l'una fra 172-196° e l'altra fra 196° e 219°.

Fra questi diversi prodotti il corpo bollente verso 196° era quello ottenuto in maggior quantità. Corrispondeva difatti, rispetto alla sua composizione alla clorobromobenzina. Lo si trattava coll'acido nitrico concentratissimo, col quale produsse già a freddo energica reazione. Dalla soluzione versata nell'acqua si separava una massa semifluida, che presto cristallizzava. Cristallizzata ripetutamente dall'alcool, si ottennero dei lunghi aghi, leggermente colorati in

giallo verde, che presentavano la massima analogia colla nitroparabiclorobenzina :

NH$_2$ / Cl / Cl

e fondevano a 46°,8. Questo punto di fusione, che anche per cristallizzazioni molte volte ripetute, si mantenne costante, è esattamente intermedio fra quelli della nitroparabicloro- e della nitroparabibromobenzina, che furono trovati a 32°,2 e 61°,6, e l'analisi della sostanza dimostrava la presenza in quantità equivalenti del cloro e del bromo.

Riscaldato il prodotto con ammoniaca in tubi chiusi per un giorno a 160°, si trasforma in una anilina sostituita, che si purifica nel modo indicato per la nitroparacloroanilina. Ottengonsi dalla soluzione alcoolica dei grandi cristalli, assai rassomiglianti di aspetto a quella nitroparacloroanilina, eccezione fatta per il suo un po' più scuro colore e per la minore solubilità, per le quali proprietà sta fra il derivato clorurato ed il bromurato. Lo stesso dicasi pel suo punto di fusione di 137°, che è la media aritmetica di quelli appartenenti ai due nominati composti. L'analisi dimostrò contenere la sostanza su 12 atomi di carbonio esattamente un atomo di cloro ed uno di bromo; dal che deduciamo essere necessariamente una miscela a molecole uguali di nitroparacloroanilina con nitroparabromoanilina. I tentativi fatti per scinderla nei suoi componenti non diedero il desiderato risultato; nasce quindi il dubbio che anche il nitrocomposto impiegato non sia altro, che una miscela a molecole uguali delle due sostanze:

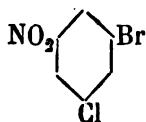
NO$_2$ / Cl / Br   e   NO$_2$ / Br / Cl

Quel prodotto amidato or ora descritto, col nitrito d'etile si scompone, ed il composto risultante, purificato per distillazione nel va-

por acqueo e ripetutamente cristallizzato dall'alcool, diede varii prodotti, il meno solubile dei quali era facile ravvisare per ortonitrobromobenzina, fondente 125°,5; mentre dalle ultime acque madri separaronsi alcuni grandi aghi stiacciati fondenti a 80°,3, e che anche nel loro aspetto rassomigliavano assai alla ortonitroclorobenzina.

Nitroclorobromobenzina simmetrica $C_6Cl.H.Br.H.NO_2.H$. La bromonitroortocloroanilina descritta a p. 374, messa in contatto con un grande eccesso di nitrito di etile, contenente dell' alcool assoluto, si scioglie già lentamente all'ordinaria temperatura, e nello stesso tempo si sviluppa dell'azoto e si produce dell'aldeide, mentre la miscela si riscalda spontaneamente.

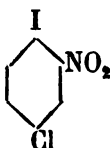
Se si prende la cura, di impedire una reazione troppo violenta, e se si mantiene sempre un eccesso di nitrito, risulta una soluzione poco colorata che pel raffreddamento deposita lunghi aghi stiacciati quasi incolori. Questi si purificano completamente, sottoponendoli, dopo averli lavati con un po' d'alcool, alla distillazione nel vapor acqueo. La sostanza cristallizza indi in lunghe laminette strette e di piccolo spessore, e costituisce l'anello di congiunzione fra il corrispondente derivato clorurato e quello bromurato, coi quali ha di comune anche la straordinaria stabilità verso l' ammoniaca ed altri agenti. Il punto di fusione si trovò a 82°,5 e vi si mantenne anche dopo ripetute cristallizzazioni e dopo la sublimazione del composto, dimodochè pare non trovasi nella media aritmetica fra quelli dei due composti citati, come per composizione e struttura dapriori era lecito aspettarsi. La costituzione del composto è senza dubbio.

NO_2 Br

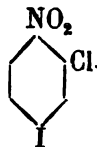
Cl

Nitroclorojodobenzine

Nitroortoclorojodobenzina. $C_6Cl.H.NO_2.I.H_2$. La nitroortocloranilina, fondente a 116°,4, se trattata in seno a dell' acido nitrico di 1,38 coll'acido nitroso, si scioglie prontamente e si trasforma in un diazocomposto. Versando la soluzione in un eccesso di acido

jodidrico, dopo averla convenientemente diluita con acqua e filtrata, avviene una energica reazione, che si completa se si riscalda la miscela per qualche tempo a bagno maria. La massa semifluida separatasi, contiene molto jodio libero, che si toglie con una soluzione concentrata di potassa. Indi si raccoglie il prodotto dopo completo raffreddamento su filtro, lo si lava con acqua, e lo si cristallizza due o tre volte dall'alcool caldo, nel quale è assai solubile. Pel raffreddamento ottengonsi bellissimi aghi aggruppati a sfere che pel loro aspetto esteriore presentano la massima rassomiglianza colla tribromoparanitroanilina (pag. 348). Soltanto il loro colore è forse un tantino più chiaro. La sostanza fonde a 63°,3, può essere volatilizzata senza scomporsi, e possiede in base alla sua preparazione la struttura espressa dallo schema:

I
NO_2
Cl

Un prodotto, che probabilmente per la posizione del gruppo NO_2 differisce dal precedente, si forma per l'azione dell'acido nitrico 1,52 sulla ortojodoclorobenzina disciolta in un grande eccesso di acido acetico glaciale.

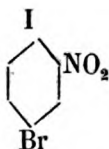
Nitroparaclorojodobenzina. $C_6.Cl.H.I.NO_2H_2$. La nitroparacloroanilina, se trattata nel modo or descritto per la nitroortocloranilina, fornisce un prodotto di color giallo-paglierino, e che cristallizza da una miscela di alcool ed etere in grandi prismi ben sviluppati, fondenti a 63°,4. Il prodotto è facilmente volatile col vapor acqueo, e mentre è molto solubile nell'alcool caldo, si scioglie poco nell'alcool freddo. Il primo dei due schemi seguenti esprime la sua costituzione,

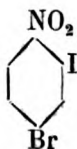
NO_2 | NO_2
I | Cl.
Cl | I

mentre il secondo dev'essere attribuito al composto risultante qual prodotto principale dell'azione dell'acido nitrico concentratissimo sulla paraclorojodobenzina, prodotto del quale non ho potuto com-

pletare l'investigazione. É un poco più chiaro del precedente, e si distingue da questo principalmente pel suo più alto punto di fusione ed una totalmente diversa forma cristallina.

Nitrobromojodobenzine

Nitroortobromojodobenzina $C_6.Br.H.NO_2.I.H_2$. Se si scompone con acido jodidrico diluito la soluzione del diazocomposto, risultante dal trattamento con acido nitroso d'una miscela di metanitroortobromoanilina ed acido nitrico, e se si purifica il prodotto nel modo descritto per la nitroortoclorojodobenzina, risulta una sostanza fondente a 90°,4 e che nel suo aspetto non si distingue in modo alcuno dalla tribromoparanitroanilina. Essa possiede la costituzione:

I
NO_2
Br

Nitroparabromobenzina $C_6Br.H.I.NO_2.H_2$. La metanitroparabromoanilina, stemperata con acido nitrico di 1,38, sottoposta all' azione di una energica corrente di acido nitroso, si scioglie lentamente. Quando la soluzione non precipita più coll'acqua, la si diluisce fortemente con questa, e dopo averla filtrata, la si versa in un grande eccesso di acido jodidrico, riscaldando indi il tutto a bagno maria. Il prodolto solido, che si separa, si lava con potassa, si distilla col vapor acqueo, e se ne completa la purificazione cristallizzandolo dall'alcool.

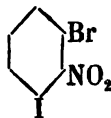
Ottengonsi grandi cristalli trasparenti di color giallo intenso, e nella loro forma completamente distinti dall'isomero descritto qui appresso. Fondono a 83°,5, e riscaldati in tubi chiusi con ammoniaca alcoolica a 180°, danno insieme a joduro ammonico della ninitroparabromoanilina fusibile a 151°,4. La costituzione del composto è per conseguenza:

Altra nitroparabromojodobenzina. Trattando la parabromojodobenzina con leggiero riscaldamento con acido nitrico concentratissimo sino a completa soluzione, e versando questa in acqua, risulta un precipitato cristallino, leggermente colorato in giallo, che rappresenta una miscela di almeno due nitrocomposti.

Mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcool concentrato é bollente si separa facilmente il prodotto principale, mentre il secondo composto, che è nelle acque madri e che si presenta sotto forma di aghi quasi bianchi, è di difficile purificazione. In quanto concerne il composto principale, esso cristallizza dall' alcool pel raffreddamento in prismi ad aghi di color giallo-citrino e fonde a 126°,8. L'evaporazione spontanea d'una sua soluzione in una miscela di alcool ed etere fornisce invece grandi tavolette rettangolari, trasparenti di color giallo-arancio chiaro. Il composto nell'alcool e nell'etere si scioglie assai più facilmente del corrispondente derivato bijodurato ed è d'altra parte in questi solventi meno solubile del prodotto bibromurato. La sua costituzione è probabilissimamente:

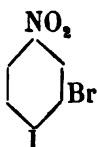
NO_2
Br
I

inquantochè il composto, riscaldato con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 175°, si trasforma in nitrojodoanilina affatto identica alla nitroparajodoanilina descritta in seguito.

Il prodotto che rimane nelle acque madri e che cristallizza nei detti aghi incolori, assai probabilmente possiede la costituzione:

Br
NO_2
I

e su di esso mi riservo ritornare in altra occasione.

Nitrometajodobromobenzina $C_6.I.Br.H.NO_2.H_2$. La nitrometabromoanilina sottoposta al trattamento, pel quale dalla nitrortobromoanilina si passa alla nitroortobromojodobenzina, fornisce un prodotto poco solubile nell'alcool e cristallizzante a norma della con-

centrazione in aghi o in grandi prismi quasi incolori, aventi appena una leggerissima tinta giallo-verdastra. Fonde a 106° e possiede la costituzione.

Coll'ammoniaca alcoolica si scompone lentissimamente, e richiede anche a 190° molti giorni per completare la reazione, per la quale si produce nitrometabromoanilina.

Nitrometajodobromobenzina dalla metajodobromobenzina $C_6.I.Br.H.NO_2.H_2$. L'acido nitrico concentratissimo agisce violentemente sulla parabromojodobenzina, disciogliendola prontamente senza che si separi del jodio. La soluzione, versata nell'acqua, dà un precipitato che, lavato, asciugato e cristallizzato dall'alcool, fornisce come prodotto principale una nitrometajodobromobenzina fondente a 106°,1, e questa identica alla precedente. Nelle acque madri rimangono prodotti di punti di fusione più bassi, che finora non mi fu dato studiare.

Nitrobijodobenzine

Nitroortobijodobenzina non potei preparare, inquantochè la orto-(1,4) bijodobenzina (dalla jodoanilina ordinaria) si scompose sempre coll'acido nitrico concentratissimo, con eliminazione di un atomo di jodio, qualunque fosse il modo col quale feci agire queste sostanze. Tanto a caldo quanto a freddo, con o senza intervento di acido acetico, risultò sempre jodio libero e ortonitrojodobenzina fusibile a 171°,5.

Nitroparajodobenzina $C_6.I.H.I.NO_2.H_2$. La parabijodobenzina (1), ottenuta dalla parajodoanilina cristallizzata, si scioglie soltanto e lentissimamente nell'acido nitrico, se questo è riscaldato, se è d'un peso specifico superiore a 1,52, e se impiegato in grandissimo eccesso.

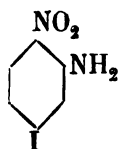
(1) Questa para- (1,3) bijodobenzina bolle a 284°,7 (vedi la nota in piede a p. 334) sotto 756,48mm. a 15°,5 e cristallizza dall'alcool assoluto in grandissime laminette, che asciutte possiedono straordinario splendore, e rassomigliano molto alla naftalina. Per evaporazione lenta della soluzione alcoolica, addizionata di un po' d'etere, risultano invece grandi tavole rombiche, molto ben sviluppate e perfettamente trasparenti. Il loro punto di fusione si trova a 40°,4.

Versando la risultante soluzione nell'acqua, si separa una polvere di color giallo-arancioe apparentemente amorfa.

Questa, lavata ed asciugata che sia, si discioglie nell'alcool bollente; filtrando a caldo, la soluzione deposita durante il raffreddamento piccole pagliette del colore del cromato neutro di potassa, aventi un leggiero riflesso azzurro. Per l' evaporazione spontanea della soluzione alcoolica risultano ottaedri acuti del sistema quadrato; se questa soluzione contiene invece dell' etere apparisce ai cristalli la faccia OP, e questa predomina in ragione diretta della quantità di etere, ed in tal caso risultano grandissime tavolette di color giallo-arancio chiaro, perfettamente trasparenti e molto lucenti. La sostanza fonde a 168°,4, ha un grandissimo peso specifico, è poco solubile nell' etere, pochissimo nell' alcool freddo e si scioglie invece più facilmente nel caldo.

Nitroparajodoanilina $C_6.I.H.NH_2.NO_2.H_2$. Riscaldando la or descritta nitroparabijodobenzina per più giorni con ammoniaca alcoolica a 170° circa, risultauna soluzione giallo-bruna, nella quale si trovano delle grandi lamine lanceolate.

Queste hanno un magnifico color azzurro d' acciajo, e se abbastanza sottili, lasciano passare la luce con color giallo. Il prodotto si purifica lavandolo sul filtro con acqua e ricristallizzandolo dall'alcool assoluto; quest' ultima operazione però deve eseguirsi in tubi chiusi, essendo la sostanza nell'alcool bollente ad ordinarie pressioni ben poco solubile.

I cristalli non fondono ancora a 220° e non si scompongono col nitrito d'etile, il che dipende probabilmente dalla loro poco solubilità nell'alcool. La costituzione del composto è con molta probabilità espressa dallo schema seguente:

COSTITUZIONE DEI PRINCIPALI PRODOTTI DI SOSTITUZIONE DEL FENOL

Oltre alle esperienze, già in diverse occasioni menzionate, ne istituii delle altre onde connettere, per quanto possibile, i principali derivati di sostituzione del fenol colle descritte aniline s-

stituite e coi prodotti di sostituzione immediata della benzina. Ed indicherò ora i principali risultati.

I monobromofenoli isomeri.

In altra occasione descrissi (1) una sostanza avente la composizione del monobromofenol, e che ottenni facendo reagire direttamente il bromo sul fenol e purificando il prodotto mediante distillazione frazionata nel vuoto. Questo prodotto sotto l'azione del pentabromuro di fosforo fornì la bibromobenzina solida ordinaria, e siccome questa può essere ottenuta, sostituendo con bromo i gruppi NO_2 e NH_2 della nitroanilina ordinaria, fondente a 145°,9, la quale per sostituzione dei medesimi gruppi con due residui OH si trasforma in idrochinone (2), così considerava quel bromofenol come ortobromofenol. Daltra parte, trattando questo stesso bromofenol allo stato di etere metilico con anidride carbonica in presenza di sodio, ottenni l'acido metilossibenzoico (3), corrispondente all'ossibenzoico di Gerlandt; Dal chè si dedusse che quest'acido dovesse appartenere coll'idrochinone alla medesima serie, ossia a quella dei miei ortoderivati. Il fatto che nella trasformazione dei derivati benzinici monosostituiti in bisostituiti si forma sempre una miscela di varii corpi isomeri, come nelle pagine precedenti dimostrai per tutte le sostanze da me studiate, destituendo dalle fondamenta le sopradette deduzioni, m'indusse a ripigliare lo studio dei monobromofenoli. Cercai di prepararli con metodi, evitanti per quanto possibile, la contemporanea formazione di più isomeri, e che perciò mi garantissero l'individualità del composto risultante (4). Come punto di partenza presi dei composti già bisostituiti, vale a dire le tre monobromoaniline pure, composti che oltre al rispondere alle chieste condizioni dovevano direttamente connettere i bromofenoli risultanti colle tre serie.

Le tre monobromoaniline pure si trasformarono in nitrati, que-

(1) Ann. Chem. Pharm. vol. 137, p. 200.

(2) Comptes Rendus vol. 63, p. 564.

(3) Bulletin de l'Acad. Roy. de Belgique v. 24, p. 155.

(4) Frattanto Huebner (Berliner Berichte 1863 p. 170) riescì ad isolare dal prodotto dell'azione dal bromo sul fenol disciolto in acido acetico, un monobromofenol cristallizzabile, fondente fra 63 e 64, ed ammise dietro alcune esperienze sui nitrocomposti, che il mio prodotto primitivo sia probabilmente una miscela di due monobromofenoli isomeri, e cioè del cristallizzabile e di uno liquido, il qual' ultimo non gli fu dato di isolare.

sti si stemperarono con acqua contenente dell'acido nitrico (1), e la poltiglia risultante si trattò con acido nitroso, sino a raggiungere completa soluzione, mantenendo fredda la miscela.

La soluzione addizionata, sotto raffreddamento, di acido solforico diluito, si versò nell' alcool assoluto, pure raffreddato e si aggiunse al tutto dell' etere sinoachè il precipitato, da questo prodotto, cessò di aumentare. Il solfato di diazobromobenzina cristallizzato così ottenuto, lavato con etere ed asciugato nel vuoto, si fece bollire in un ampio pallone, munito di refrigerante a ricadere, con una grande quantità d' acqua. I prodotti furono estratti con etere, distillati prima nel vapor acqueo, indi nel vuoto, e quest'ultima operazione la si fece temendosi la scomposizione sotto la ordinaria pressione, non essendo in quell'epoca ancor pubblicate le sotto indicate esperienze di Huebner. La orto- (1,4) e la para- (1,3) bromoanilina forniscono in tal modo i corrispondenti bromofenoli in notevoli proporzioni, mentre il meta- (1) composto diede sempre il fenol bromurato in quantità relativamente piccola, con simultanea formazione di sostanze resinose che il vapor acqueo non esporta.

L'ortobromofenol (2), corrispondente all'ordinaria nitranilina dalle anilidi, è affatto identico al bromofenol che Huebner ottenne cristallizzato, raffreddando il prodotto dell'azione del bromo sul fenol in soluzione acetica. Il punto di fusione lo trovai a 66°,4. L'acido nitrico monoidrato, agendo sul composto in seno a dell'acido acetico, fornisce a seconda che agiscono 1 o 2 molecole dell'acido, o il monobromometanitrofenol di Brunck, fondente a 88°, o il binitromonobromofenol, fondente a 75°,6 e ottenuto per la prima volta da me nel 1865 (3).

Il *metabromofenol* è un olio incoloro, di odore spiacevole, che io non potei solidificare, raffreddandolo. È identico al composto che ottenni nel 1869 (4) per scomposizione del bromoplatinato del

(1) Pel metacomposto occorre impiegare una rilevante quantità di acido nitrico.

(2) Dalle ortomononitroanilina risulta nello stesso modo il clorofenol cristallizzabile di Dubois, che per ciò corrisponde all'idrochinone, di modo che la trasformazione dello stesso clorofenol in resorcina, che Faust asserisce (Berliner Beriche 1874 pag. 1022) aver realizzata mediante fusione con potassa, deve riferirsi o alla impurezza del prodotto, o alla troppo elevata temperatura, che produsse trasposizione molecolare. (vedi p. 314) ed anche il nuovo acido jodobenzolsolforico che sarà descritto nel fascicolo seguente.

(3) Ann. Chem. Pharm. vol. 137, p. 204.

(4) Giornale di scienze naturali ed econ. vol. 5, p. 235, Palermo 1869.

diazocomposto, che risulta trattando con alcool quasi saturo di acido nitroso il metaamidofenol, corrispondente al nitrofenol volatile. Sotto l'azione dell'acido nitrico in soluzione acetica diede un unico prodotto e precisamente il monobromobinitrofenol di Laurent, fusibile a 118°,2 (vedi questo composto in seguito).

Il *parabromofenol* lo ottenni pure liquido. Non avendolo finora potuto completamente investigare, mi limito ad accennare, che i prodotti che risultano per l'azione del bromo e dell' acido nitrico su di esso, sono affatto differenti da quelli che ottengonsi nelle stesse circostanze dai due altri bibromofenoli. Il bromo, impiegato in eccesso, forma già a freddo a quanto pare, tetrabromofenol, mentre fra i diversi prodotti nitrici trovasi un binitromonobromofenol, che pare sia identico a quello fondente a 91°,5, che ottenni per l'azione della potassa sulla binitroparabibromobenzina fusibile a 117°4, e che più innanzi si troverà descritto. Del resto mi riservo di ritornare su questi composti, come pure sui tre bromoanisoli che preparai (il metanitrocomposto in via indiretta) in rilevanti quantità per lo studio delle loro proprietà fisiche.

Siccome il monobromofenol ottenuto dal fenol in via diretta mi fornì nel 1865, sotto l'azione dell'acido nitrico il binitrobromofenol corrispondente all'ortobromofenol, mentre Huebner nelle stesse circostanze ottenne un'altro binitrobromofenol, corrispondente invece al metabromofenol, resta provato che nell' azione del bromo sul fenol formasi di fatto l'orto- (1,4) e il meta- (1,2) composto, come Huebner suppose. Se ora si ammette per gli acidi anisico, metilossibenzoico e metilsalicilico, come ciò è assai probabile, rispettivamente le posizioni 1,4; 1,3 e 1,2, ne consegue dall' altro fatto, che io nel 1867 dal mio monobromofenol greggio potei preparare l'acido metilossibenzoico, sostituendo con COOH il bromo, che il prodotto dell' azione diretta del bromo sul fenol contiene tutti e tre gli isomeri possibili. Pare però che le quantità relative di questi prodotti isomeri dipendano più di quel che si possa credere, da leggierissime variazioni nelle condizioni sotto le quali la reazione si compie. A questo riguardo citerò il fatto, che non mi fu dato riottenere l' acido metilossibenzoico impiegando del monobromofenol greggio, preparato in condizioni apparentemente identiche a quelle colle quali feci l'operazione nel 1867. Mi è lecito escludere di aver preso un abbaglio, nel considerare l'acido anisico per metilossibenzoico, inquantochè io possiedo ancor in oggi oltre 4 grammi del composto ottenuto nella indicata via (1866) nel labo-

ratorio di Kekulé e che ultimamente potei nuovamente constatare, con tutta certezza, essere acido metilossibenzoico. Così pure possiedo da quell'epoca dell'etere cresol-metilico che per ossidazione fornisce lentamente lo stesso acido.

Bibromoortonitroanisol e suoi rapporti verso altri composti

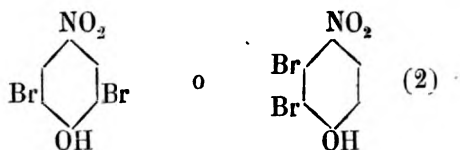
$C_6.OCH_3.Br.H.NO_2.H.Br$. Allo scopo di connettere il bibromortonitrofenol di Brunck, colle aniline sostituite, e di stabilire la posizione dei due atomi di bromo rispetto a loro ed al grupo NO_2, ho trasformato il bibromoortonitrofenato di argento nell' anisol corrispondente. Feci agire il ioduro di metile su questo sale argentico; non si produsse reazione a freddo; riscaldando però (dopo aver connesso al pallone un refrigerante a ricadere), il miscuglio sul bagno maria per alcune ore, ottenni latrasformazione. L'anisol si estrae con etere bollente, e lo si purifica per due o tre cristallizzazioni dall'alcool bollente. Aghi piramidali, bianchi e trasparenti, fusibili a 122°,6 pochissimo solubili nell'alcool freddo, meglio nel caldo; anche poco solubili nell'etere.

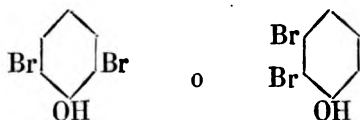
Riscaldando l'or descritto etere composto per due giorni con un eccesso di ammoniaca alcoolica a 180° in tubi chiusi, si raggiunge la sostituzione del gruppo OCH_3 con quello NH_2; e risultano pagliette ed aghi stiacciati gialli, dotati d'un bel lustro azzurrognolo. La sostanza fonde a 202°,5 ed è affatto identica alla bibromoortonitroanilina. Quest' identità fu inoltre ancor maggiormente messa fuori di dubbio, scomponendo quest'anilina sostituita col nitrito d'etile, che diede origine alla formazione della nitroparabibromobenzina simmetrica che fonde a 104°,5e che fu a p. 366 descritta, la quale siccome contiene Br verso Br nella stessa posisione (para), come trovasi il gruppo NO_2 verso un atomo di Br, possiede necessariamente la costituzione:

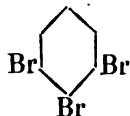
Br Br — NO_2 o NO_2 Br — Br

Se ora si ammettono negli ortocomposti i gruppi sostituenti nelle posizioni 1 e 4, come in seguito verrà ancora dimostrato secondo le vie già da me indicate nella introduzione, e come del resto

già ora consegue dal fatto, che i metacomposti già nel 1869 in via indipendente li riconobbi avere i gruppi sostituenti o nelle posizioni 1 e 2 o in quelle altre 1 e 3, ma giammai nelle 1 e 4 (1), si arriva per il bibromoortonitrofenol alle due sole possibili formole:

NO_2 / Br, Br / OH o NO_2 / Br, Br / OH (2)

Risulta da ciò che quella modificazione del bibromofenol, che dal bibromortonitrofenol dovrà ottenersi sostituendo con idrogeno il suo gruppo NO_2, deve corrispondere nella sua costituzione ad uno dei due schemi seguenti:

Br, Br / OH o Br, Br / OH

e se ci è dato di sostituire nel detto bibromofenol il residuo OH con bromo, dovrà risultare una tribromobenzina che non può avere altra struttura di quella espressa con la formula:

Br, Br / Br

Il sig. Monselise fece ultimamente nel mio laboratorio alcune esperienze in quel senso, che però finora non diedero il desiderato risultato inquantochè non potè riescire a sostituire con idrogeno il gruppo NH_2 del bibromoortoamidofenol (che ottenne magnificamente cristallizzato) rigenerandosi da questo sempre sotto l'influenza dell'alcool, più o meno saturo di acido nitroso, l'ortonitrobibromofenol impiegato come punto di partenza.

(1) Vedi la relativa dimostrazione, che è indipendente dalla costituzione di qualsivoglia derivato benzinico, e che trovasi inserta nel Giorn. di Scienze nat. e econom. vol. V, p. 335 Palermo 1869, e che in sunto riprodussi a p. 394 di questo lavoro.

(2) Di cui in seguito la prima si dimostrerà essere la vera.

Del resto pervenni a preparare questa tribromobenzina, sostituendo con bromo il residuo NH_2 e con idrogeno quello NO_2 della bibromoortonitroanilina, per la quale valgono (in seguito alla or provata trasformabilità del bibromoortonitroanisol in bibromoortonitroanilina) le stesse considerazioni (vedi la nitrotribromobenzina che fonde a 112° e vedi la 1,2,3 tribromobenzina).

Bibromometanitroanisol e suoi rapporti con altri composti.

Nitrando il bibromofenol ordinario (il quale secondo nuove esperienze non ancora pubblicate possiede la stessa struttura della bibromoanilina ordinaria) preparai nel 1865 per la prima volta un mononitrobibromofenol, che più tardi, e cioè nel 1867 riconobbi essere identico al bibromometanitrofenol ottenuto da Brunck per l'azione d'un eccesso di bromo sul metanitrofenol (nitrofenol volatile). Onde concatenare ancor maggiormente questo prodotto coi derivati sostituiti più immediati della benzina e dell'anilina, partendo dal sale d'argento (1), lo trasformai nel corrispondente anisol, il quale si presenta sotto forma di lunghi aghi, leggierissimamente colorati in giallo-verde, e fonde a 76°,7. I cristalli dopo qualche tempo imbruniscono nelle parti esposte alla luce, in modo molto meno sensibile però del picrato di etile. È poco solubile nell'alcool freddo e si scioglie invece facilmente nell'alcool bollente. Riscaldato con dell'ammoniaca alcoolica a 170° in tubi chiusi si trasforma già completamente in poche ore in *nitrobibromoanilina* la quale secondo il suo punto di fusione (127°,3), solubilità, forma cristallina ecc. è assolutamente identica alla metanitroanilina bibromurata descritta a p. 348.

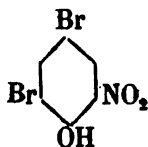
Per un dippiù ho eseguita ancora la scomposizione col nitrito d'etile ed ho ottenuto nitroparabibromobenzina simmetrica (del punto di fusione 104°,5).

(1) Mescolando delle soluzioni diluite e bollenti di bibromometanitrofenato potassico e di nitrato di argento si forma un voluminoso precipitato rosso-bruno scuro che lasciato nel liquido, si trasforma dopo 24 ore in una massa costituita da aghi aventi una lunghezza di 5 a 6mm. ed un color rosso scuro con un vivo riflesso metallico. Asciugato assume un color rosso mattone chiaro, ma conserva il suo splendore aureo, e rassomiglia assai al crisammato potassico, cristallizzato rapidamente.
Il joduro metilico non agisce a freddo su questo sale argentico, ma la reazione avviene facilmente se si riscalda il tutto sul bagno maria, avendo connesso al pallone un lungo refrigerante. A completo raffreddamento dalla massa pastosa si estrae l'anisol formatosi mediante l'etere.

Perciò questo bibromonitrofenol possiede la formola $C_6.OH.NO_2.H.Br.H.Br$ rappresentata dallo schema:

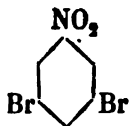
Br

Br NO$_2$

OH

Bromobinitrofenol di Laurent

$C_6.OH.NO_2.H.NO_2.H.Br$. La facilità colla quale si scompone la binitroanilina ordinaria sotto l'influenza del nitrito d'etile trasformandosi in binitrobenzina ordinaria, mi condusse a tentare la preparazione di un derivato monobromurato di quella stessa binitroanilina, derivato pel quale era da attendersi una simile facile scomponibilità, conservando i due gruppi NO_2, e fra loro e rispetto a quello NH_2, le primitive posizioni. In tal modo avrebbe dovuto risultare una binitrobromobenzina e per ragioni facili ad intendersi una delle 5 ancor sconosciute modificazioni di questo corpo,

NO$_2$

Br Br

la quale alla sua volta per convenienti trasformazioni avrebbe dovuto fornire un nuovo binitrofenol. L'esperienza non ha confermato queste previsioni. Si ottiene bensì facilmente una nuova monobromobinitroanilina; ma questa non viene alterata dal nitrito d'etile, inquantochè l'introdottovi atomo di bromo aumenta in modo sorprendente la stabilità del composto ed impedisce l'uscita del gruppo NH_2 sotto l'influenza del nitrito di etile. La monobromobinitroanilina di fronte a questo reattivo si comporta come la trinitroanilina e come la β binitroanilina descritta a p. 324.

La binitroanilina allo stato di finissima polvere, sospesa nall'acqua, assorbe con facilità il bromo, se questo mediante una corrente di aria viene aspirato attraverso la miscela.

Per ogni molecola di binitroanilina sparisce precisamente una molecola di bromo, e si ottiene una polvere appena cristallina e

molto voluminosa di magnifico colore giallo-citrino. Dopo averla lavata con acqua ed asciugata, la si estrae con poco alcool bollente e il residuo lo si ricristallizza ripetutamente dall'acido acetico glaciale bollente.

Ottengonsi così pel raffreddamento piccoli aghi gialli, leggierissimi che fondono a 144°, e che lasciati qualche tempo sotto le acque madri, scompaiono quasi per intero trasformandosi in piccole tavolette e prismi di color giallo-bruno, che possiedono lo stesso punto di fusione.

Siccome quei derivati amidati, che non vengono attaccati dall'acido nitroso, si trasformano all'incontro ordinariamente per l'ebollizione con una soluzione di potassa caustica con facilità nei corrispondenti derivati idrossilici ed in ammoniaca, così ho provato l'effetto di quest'agente sul mio composto. La potassa acquosa (1:6) produce primieramente una colorazione rosso-sanguigna, e dopo qualche tempo risulta un sale potassico poco solubile e di color giallo-bruno, che si purifica facilmente ricristallizzandolo dall'acqua coll'ajuto di una traccia di nero animale. Esso rappresenta allora la composizione del monobromobinitrofenato potassico, e il suo acido ossia il bromobinitrofenol è del tutto identico:

1° con quello ottenuto da Laurent, facendo agire il bromo sul binitrofenol;

2° col prodotto che preparai nel 1867, nitrando il monobromoortonitrofenol di Brunck;

3° con quello che risulta quando si trasformi successivamente il metanitrofenol (volatile) in metaamidofenol; in composto diazotato; in perbromuro (mediante bromuro platinico); nel corrispondente metabromofenol (mediante alcool); e questo finalmente in binitrometabromofenol (per l'effetto d'una miscela di acido nitrico monoidrato e acido acetico glaciale);

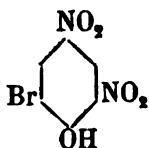
4° col prodotto che si forma, facendo bollire con acqua il solfato di metabromodiazobenzina (ottenuto dalla metabromoanilina) e nitrando il risultante metabromofenol (vedi monobromofenoli) (1).

(1) Dall'identità del bromonitro- *metanitrofenol* (risultante secondo la prima di queste vie) col binitro- *metabromofenol* (preparato secondo la terza e quarta) risulta senz'altro che il residuo OH del bromobinitrofenol in questione trovasi tanto verso il bromo quanto verso uno dei residui NO_2 nella identica posizione META; e si esclude perciò inconfutabilmente per questa posizione meta la posizione 1,4. È questa la dimostrazione da me data nel 1869 (l.c.) e che fu citata a p. 391.

Il corpo fonde a 118°,2, e cristallizza dall'etere nelle forme già descritte da Laurent. La sua costituzione s'esprime collo schema:

NO_2

Br NO_2

OH

che trova la sua dimostrazione nella più avanti provata identità delle mie posizioni *orto* e *meta* rispettivamente con quelle 1,4 o 1,2.

Sul binitroclorofenol di Dubois.

Questa sostanza dapprima ottenuta da Dubois, nitrando il suo orto (1,4) -bromofenol, risulta anche, con tutte le sue proprietà, per varie altre vie, le quali quantunque non forniscono nuovi dati, pur tuttavia diventano dal punto di vista teorico interessanti, perchè mettono in luce il nesso che esiste fra un grande numero di composti, e dimostrano ad evidenza, che in tutte queste reazioni non avvengono trasposizioni molecolari.

Come già avevano dimostrato Engelhardt e Latschinoff (1), e come colsi l' occasione di confermare, la α-binitroclorobenzina (2) di Jungfleisch, fondente a 104°,9, sotto l' influenza del carbonato di soda, trasformasi facilmente nel sale sodico dell'acido di Dubois.

Il monoclorometanitrofenol, preparato per l'azione del cloro sul nitrofenol volatile, si scioglie facilmente in una miscela di acido acetico e acido nitrico fumante; e questa soluzione versata nell'acqua dà un precipitato cristallino del nostro binitroclorofenol. Dalchè ne consegue, contenere questo binitroclorofenol almeno un gruppo NO_2 vicino al residuo OH, cioè nella posizione 1,2.

Il β binitrofenol di Huebner e Werner, trattato con cloro, fornisce

(1) Zeitschrift f. Chemie 1870 p. 234.

(2) La β-binitroortobiclorobenzina (vedi p. 351), fondente a 101°,3, trattata con carbonato di soda, fornisce invece un sale assai solubile nell'acqua e cristallizzante in pagliette. Separandone l'acido e purificandolo, passando pei sali di bario e di potassio, risulta un prodotto quasi incoloro e del tutto differente dal sopra descritto binitroclorofenol; il che dimostra errata la supposizione di Petersen, che considera come identici quei due corpi. Il sale potassico cristallizza in piccole pagliette che possiedono colore e splendore del binitroclorofenato di argento di Dubois, e che sono assai selubili nell'acqua. Mi riservo ritornare fra breve su questa sostanza.

lo stesso binitroclorofenol, restando con ciò dimostrata la posizione dei due gruppi NO_2 fra loro (para- 1,3), come pure quella dei medesimi gruppi rispetto al residuo OH (meta 1,2).

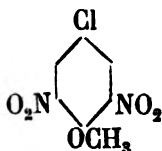
Così pure la binitrocloroanilina, fondente a 144°,7 ed ottenibile per l'azione dell'ammoniaca alcoolica fredda sull' anisol corrispondente, o sulla sopranominata α-binitrobiclorobenzina, e risultante anche per l'azione del cloro sulla nuova β-binitroanilina (descritta a p. 324), se riscaldata con una soluzione acquosa di potassa, si trasforma rapidamente, sotto svolgimento di ammoniaca, nel binitroclorofenato potassico di Dubois.

Con tutti questi processi preparai notevole quantità di sostanza, che trasformai nei sali di potassa, di argento, come pure nell'anisol corsispondente.

Quest'anisol, ossia il *binitroclorofenato metilico*, s'ottiene facilmente mediante il sale argentico. Allo stato puro cristallizza in laminette quasi incolori, fondenti a 65°,4 e che sono molto sensibili verso l'ammoniaca che già a freddo le trasforma nell' amide. Il descritto anisol possiede la costituzione:

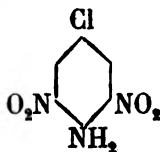
Cl

O_2N NO_2

OCH_3

In quanto all'amide corrispondente, ossia alla *binitroortocloroanilina*:

Cl

O_2N NO_2

NH_2

lo si ottiene nel modo più semplice, mettendo in contatto in un vaso a tappo smerigliato dell'ammoniaca alcoolica e della α binitrobiclorobenzina (104°,9 punto di fusione), la quale si scioglie poco a poco, mentre il liquido acquista un color rosso arancio e deposita, dopo qualche tempo, lunghi aghi splendenti di color giallo arancio. Questi, ricristallizzati una volta dall'alcool bollente, nel quale sono mediocremente solubili, s'ottengono allo stato di chimica purezza e si presentano indi sotto forma di aghi più o meno stiacciati, di color giallo-arancio più o meno carico a norma della concen-

trazione del liquido. I cristalli sono assai splendenti, fondono a 144°,7 e incominciano a questa temperatura a sublimare in piccole pagliette iridescenti.

Binitrobromofenol e binitrojodofenol corrispondenti al binitroclorofenol di Dubois

Introducendo nel β-binitrofenol di Huebner, o un atomo di bromo, o uno di jodio, risultano due acidi, i quali nell' aspetto come nel comportamento loro presentano la massima analogia col binitroclorofenol di Dubois, col quale hanno inoltre di comune la proprietà di colorarsi presto in rosso, se esposti all' aria (1). Il composto bromurato, contrariamente all'asserzione di Armstrong (2) è perfettamente identico al mio binitrobromofenol, ottenuto coll'orto (1,4) bromofenol, e fonde a 85°,6. Il sale potassico forma lunghi aghi, alquanto stiacciati d'un rosso più carico del sale di Dubois e possiede un riflesso metallico. Il sale argentico presenta la massima rassomiglianza col binitroclorofenato argentico corrispondente, col quale condivide il rimarchevole splendore, mentre il suo colore è un poco più cupo.

Il *binitroortojodofenol* $C_6.OH.NO_2.H.I.H.NO_2$ si separa dalla soluzione diluitissima e bollente del suo sale potassico, dietro aggiunta diacido cloridrico, pel raffreddamento della miscela in lunghi aghi di color giallo-cromo. Fondono a 112°,9, sono poco solubili nell'alcool, dal quale cristallizzano sotto forma di grandi prismi.

Il *sale potassico* è uno dei sali più belli dell'intera serie. S'ottiene facendo agire il jodio e l'acido jodico, nelle proporzioni richieste dalla equazione:

$$5C_6H_3(NO_2)_2OH+2I_2+IO_3H=5C_6H_2I(NO_2)_2OH+3H_2O$$

sul β-binitrofenol disciolto in un grande eccesso di potassa, e rendendo indi alternativamente più volte acida ed alcalina la soluzione. Pochissimo solubile nell'acqua fredda, e quasi insolubile, se questa contiene dell'alcali libero, si separa pel raffreddamento in modo assai completo sotto forma d' un precipitato rosso-bruno, costituito da piccoli aghi. Ricristallizzando questi una sola volta da

(1) Questa colorazione è causata dalle traccie di NH_3 che trovansi sempre nell'aria; almeno i tre fenoli sostituiti conservano completamente il loro color giallo, se conservati sopra acido solforico.

(2) Berliner Berichte 1873 pag. 650.

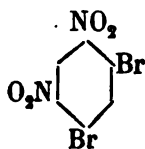
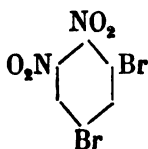
una grande quantità d'acqua bollente coll'intervento di una traccia di nero animale, ottengonsi (se la soluzione è sufficientemente diluita) dei lunghi aghi piramidali di color rosso rubino per luce trasmessa, e che riflettono la luce sotto una certa incidenza collo splendore metallico-verde della muresside; sotto altra incidenza con uno splendore metallico quasi aureo, offrendo con ciò un magnifico esempio di tricroismo, come già trovava Armstrong che per primo preparò l'acido di questo sale, facendo agire del jodio in presenza di ossido mercurico sul β-binitrofenol.

Il sale d'argento si precipita pel raffreddamento d'una soluzione mista, bollente e diluitissima, del sale potassico e di nitrato di argento, allo stato di piccoli aghi rosso-bruni splendenti.

Binitroparabibromobenzina e binitroparabromfenol *Binitroparabromoanilina.*

Disciogliendo la nitroparabibromobenzina (fusibile a 61°,6 e descritto a pag. 362) in un grande eccesso d' una miscela di acido nitrico e solforico fumanti, e riscaldando tutto per qualche ora sul bagno maria, incomincia a separarsi il binitrocomposto, separazione che si completa versando il miscuglio in acqua.

Il prodotto cristallino, lavato ed asciugato, si discioglie nell'alcool concentrato e bollente, per la qual operazione ci è dato di purificarlo facilmente, essendo il composto pochissimo solubile nell'alcool freddo. Per il raffreddamento cristallizza in lunghi aghi stiacciati di color giallo-verde. La cristallizzazione dall'etere nel quale è mediocremente solubile, ci fornisce cristalli di maggior mole: grandi tavolette perfettamente trasparenti d'un colore un po' più cupo. La sostanza fonde a 117°,4 ed è volatile col vapor acqueo. In quanto alla struttura di questa binitrobibromobenzina, conosciamo per ora la posizione dei due atomi di bromo fra loro (para-1,3), e rispetto ad uno dei due gruppi NO_2 (orto 1,4 e meta 1,2), mentre ci mancano per il momento i dati per stabilire la posizione che occupa il secondo gruppo NO_2. Sono perciò possibili le tre formole:

NO_2 / Br / NO_2 / Br NO_2 / O_2N / Br / Br NO_2 / Br / O_2N / Br

Coll'ammoniaca alcoolica la binitrobibromobenzina si scioglie lentamente a freddo, e la soluzione gialla dopo due giorni diventa rossa e incomincia a deporre dei lunghi aghi stiacciati, di magnifico color giallo chiaro, ed aventi il tricroismo del picrato potassico. Questi aghi fondono a 178,4 e costituiscono senza dubbio una amide (non ancor analizzata), probabilmente appartenente al binitrobromofenol che vado a descrivere.

Binitroparabromofenol. Se si riscalda sul bagno maria la binitroparabromobenzina polverizzata con una soluzione di potassa (della conc. 1 a 6), nel rapporto di 2 mol. KOH per 1 mol. del nitrocomposto, essa si discioglie poco a poco mentre appare sotto forma di lunghi aghi un sale potassico giallo. Dopo qualche ora la trasformazione è completa e l' intera massa è divenuta pastosa. Si getta il tutto sopra un imbuto munito di rete di platino e si procede a dei lavacri con acqua fredda addizionata d'un po' di carbonato potassico. Ricristallizzando il sale dall' acqua bollente, con una traccia di nero animale, lo si ottiene perfettamente puro e di aspetto variabile, a norma delle condizioni sotto le quali lo si fece cristallizzare. Questo sale corrispondente ad un nuovo binitrobromofenol, contenente il bromo rispetto al residuo OH nella posizione 1,3.

Esistono almeno tre *sali potassici*, dei quali due sono anidri e si distinguono fra loro per colore e forma cristallina, mentre il terzo contiene dell'acqua di cristallizzazione e si ottiene soltanto alle temperature dell'inverno. Se la cristallizzazione ha luogo ad una temperatura prossima a quella dell'ebollizione, risultano lunghissimi aghi giallo chiari, dotati d'un magnifico splendore setaceo. Per conservarli in questo stato, bisogna toglierli dalla soluzione mentre è ancor calda, lavarli un po' con acqua bollente, spremerli fra carta ed asciugarli a 100°. Abbandonandoli invece nella soluzione durante il raffreddamento, si scompongono con un forte crepitio, assumendo un color più carico. Cade la mia supposizione, che questo secondo composto contenesse dell'acqua di cristallizzazione, avendone l'analisi dimostrata l'assenza. E che il primo di questi due composti anch'esso sia anidro, lo dimostra il fatto, che se si scaldano i cristalli del secondo a 120°, questi cadono in polvere, polvere che alla sua volta è costituita di minutissimi cristalli del color giallo chiaro del primo composto. Non ha luogo variazione di sorta nel peso, di modo che abbiamo un puro e semplice dimorfismo. Il terzo sale, vale a dire quello ottenuto a basse

temperature, forma grandissime tavole rombiche, perfettamente trasparenti e di color giallo chiaro, così alterabili però, che appena esportate dal liquido perdono l'acqua e diventano opache.

I sali di *calcio* e di *bario* s' ottengono aggiungendo i rispettivi cloruri alla soluzione calda del sale potassico. Cristallizzano pel raffreddamento in lunghi aghi stiacciati e gialli, e sono poco solubili nell'acqua. Questi sali col riscaldamento detonano più fortemente del picrato potassico.

Sale argentico. Se si versa una soluzione di nitrato d'argento in quella del sale potassico, si ottiene un voluminoso precipitato color giallo d'uovo, che toccato con una bacchetta di vetro, subisce nei punti di contatto una trasformazione nel suo colore, assumendo una magnifica colorazione rossa, che in breve tempo si estende a tutta la massa. Il sale così ottenuto, disciogliendolo in una grande quantità d'acqua bollente, e lasciando lentamente raffreddare la soluzione, si deposita sotto forma di piccoli aghi e laminette perfettamente agglomerate in forma di fragola, di un magnifico color rosso cremisi cupo e che gareggiano col velluto in morbidezza e splendore. Lasciando evaporare spontaneamente le acque madri, risultano pagliette più grandi, trasparenti aggruppate a guisa d'arbusto.

Etere metilico. Il joduro metilico agisce a freddo sul sale argentico or descritto producendo sotto spontaneo riscaldamento del joduro d'argento a fianco dell'anisol corrispondente. Questo s'estrae con etere, che lo deposita sotto forma di piccoli prismi. Dall' alcool risultano per raffreddamento delle tavolette rombiche a due angoli molto acuti e di piccolo spessore. Gli uni e gli altri cristalli possiedono lo stesso colore giallo-verde e fondono a 109°,4. La potassa acquosa a caldo li saponifica lentamente.

Il *binitroparabromofenol* si separa dal sale potassico, aggiungendo alla soluzione dell'acido cloridrico, e si precipita se la soluzione era concentrata e fredda, in piccole pagliette quasi incolori; da una soluzione più diluita e calda invece si precipita in lunghi aghi trasparenti. Il composto rassomiglia all'acido stifnico (trinitroresorcina), è assai solubile nell'alcool e nell'etere e cristallizza da questi solventi in grandi prismi trasparenti, quasi incolori, aventi una leggiera tinta verso il biondo. Esso fonde a 91°,5, è facilmente, e senza alterarsi, solubile nell'acido nitrico concentrato, e precipita allo stato di pagliette incolori dietro aggiunta di acqua.

La binitroparabiclorobenzina, descritta a pag. 375, trattata nello

stesso modo colla potassa, fornisce allo stato di sale potassico un binitroparaclorofenol, che possiede, e nel comportamento e nelle sue proprietà fisiche, la massima rassomiglianza coll'or descritto composto bromurato.

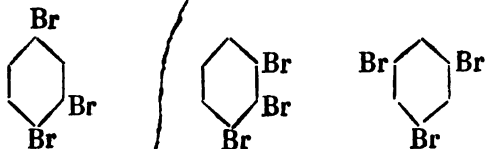
LE TRE TRIBROMOBENZINE ISOMERE.

Delle tre modificazioni della tribromobenzina, previste dalla teoria, due soltanto in oggi si conoscono; e cioè:

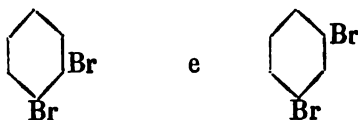
1° quella descritta da molti anni dal Mitscherlich e che prende origine dall'esabromuro di benzina $C_6H_6Br_6$, (alla quale poi è identica quella preparata da A. Mayer (1) per l'azione del pentabromuro di fosforo sul bibromofenol ordinario, come pure quell'altra ottenuta da P. Griess (2) nella stessa epoca dalla bibromoanilina ordinaria per sostituzione del residuo d'ammoniaca NH_2 con bromo);

2° la tribromobenzina descritta recentemente da O. Stueber (3) e che risulta per l'azione del nitrito d'etile sulla tribromoanilina ordinaria. Resta adunque a ricercarsi la terza, ed inoltre a stabilire la costituzione di tutte e tre.

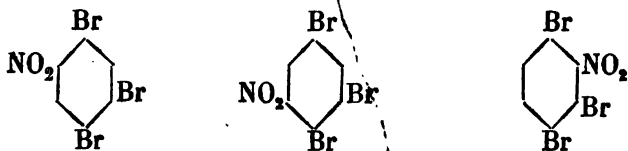
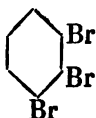
Ho perciò incluso questi composti nella cerchia delle mie investigazioni e sono riescito non soltanto di preparare anche la terza modificazione di essi, ma ho anche potuto stabilire la struttura loro, e ciò indipendentemente da qualunque ipotesi sulla costituzione degli altri composti benzinici. Fatto tanto più importante inquantochè con ciò si ottenne un nuovo prezioso controllo sulla costituzione dei derivati bisostituiti della benzina, e tassativamente delle bibromobenzine.

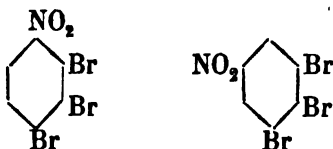
Uno sguardo alle seguenti tre formole:

insegna che il composto rappresentato dal 1° schema può risul-

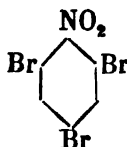
(1) Ann. Chem. Pharm. vol. 137, pag. 224.
(2) Philosoph. Transact. of the Roy. Society of London vol. 154 pag. 667 e seg.
(3) Berliner Berichte. 4 pag. 961.

tare da *tutte e tre* le modificazioni della bibromobenzina per conveniente introduzione d'un terzo atomo di bromo; mentre il composto a cui appartiene il 2° schema, potrà ottenersi per questa via soltanto da *due* benzine bibromurate e cioè da:

e finalmente il composto espresso dal terzo schema, mediante questa stessa via, potrà risultare da una *sola* bibromobenzina alla quale appartiene quindi necessariamente la formula:

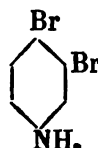
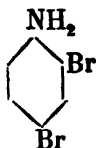
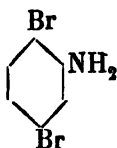
Ma anche altre vie si offrono per raggiungere la soluzione del quesito della struttura di questi composti; una p. e. consiste nello studio dei nitroderivati di essi. È chiaro che il prodotto che è capace di fornire tre differenti derivati mononitrici, o che potrà risultare da tre di questi ultimi per scambio del gruppo NO_2 con H, deve possedere la costituzione rappresentata dalla formula 1ª(1,2,4).

Le tre seguenti nitrotribromobenzine contengono in fatto quella tribromobenzina:

La tribromobenzina

potrà produrre solo due mononitroderivati, cui appartengono le formole.

NO_2 — Br — Br — Br NO_2 — Br — Br — Br

Per la terza tribromobenzina, è assolutamente indifferente, a causa della simmetrica posizione dei tre atomi di bromo, a qual posto si introduca il gruppo NO_2; sempre dovrà risultare la medesima nitrotribromobenzina:

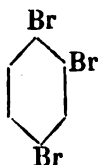
NO_2 — Br — Br — Br

La conoscenza di questi sei mononitroderivati e delle loro relazioni verso le tre tribromobenzine e le benzine bibromurate conduce perciò necessariamente alla costituzione di queste ultime. Di questi 6 mononitroderivati è conosciuto finora uno soltanto ed anch'esso in modo incompleto. Mi parve tanto più importante il rinvenirli inquantochè da essi era prevedibile doversi ottenere, con convenienti reazioni, nuovi ed interessanti prodotti di sostituzione dell'anilina e del fenol. Delle acennate sei nitrotribromobenzine ne ho potuto preparare finora cinque, e con questi si raffermò in me la suddetta previsione; ottenni inoltre da esse delle fenilendiamine sostituite come pure alcuni prodotti di sostituzione dei derivati biossidrilici della benzina, i quali saranno descritti più sotto.

Un'altra via che conduce alla determinazione della struttura di una tribromobenzina si fonda sui fatti e le considerazioni seguenti. Per tre diverse nitrobibromobenzine, e per conseguenza per le bibromoaniline da esse risultanti, ho in ciò che precede, rigorosamente dimostrato, come esse appartenessero alla serie dei derivati, aventi sostituiti tre atomi di idrogeno nei posti 1,3,4.

Br — NH_2 — Br NH_2 — Br — Br   Br — Br — NH_2

distinguendosi per ciò fra loro soltanto per le posizioni relative dei tre gruppi sostituenti. E dall'altro canto per una nitrotribromobenzina (vedi p. 392) ho provato contenere essa i tre atomi di bromo uno a fianco dell'altro, cioè nei posti 1,2,3. È perciò chiaro che la tribromobenzina, risultante da questo ultimo prodotto, per sostituzione inversa del gruppo NO_2 necessariamente dev'essere la modificazione 1,2,3; come dall'altra parte è evidente che le tre sopranominate bibromoaniline per sostituzione del gruppo NH_2 con bromo, devono condurre ad una *sola* identica tribromobenzina della costituzione 1,3,4.

Ho lavorato dietro tutti questi metodi, e giova osservare, come i risultati ottenuti tutti quanti concordavano perfettamente fra loro, di modo che ognuno di questi risultati è stato più volte confermato mediante vie indipendenti l'una dall'altra.

Tribromobenzina di Mitscherlich.

(Ortotribromobenzina) (1) C_6 Br.H.Br.Br.H.H.

A p. 330 feci vedere che la bibromoanilina ordinaria fa parte della serie 1,3,4 (identica a quelle 1,2,4; 1,2,5; 1,3,6), inquantochè i tre posti d'idrogeno sostituiti riuniscono, presi due a due, tutte e tre le possibili posizioni, contenendo quella anilina i due

(1) Come venne già indicato nell'introduzione a p. 313, e come si dimostrerà definitivamente in questo capitolo delle tribromobenzine, ai miei *ortoderivati* appartiene la posizione 1,4, mentre i corpi da me designati *paraderivati* possiedono quella 1,3, ed i miei *metaderivati* l'altra 1,2. Queste denominazioni possonsi ora, applicare anche ai prodotti *trisostituiti* della benzina, comprendendo tra *ortoderivato* quella (1,3,4) delle tre benzine trisostituite isomere, *nella quale soltanto* esiste (per due gruppi) la posizione *orto* (1,4); riservando il nome di *paraderivato* per quelle sostanze (1,3,5) *nelle quali tutte e tre* i gruppi stanno tra di loro nella posizione *para* (1,3); e restando perciò il nome di *metaderivato* per la modificazione 1,2,3, modificazione nella quale di fatto dei tre gruppi sostituenti uno sta verso due altri nella posizione *meta* (1,2), mentre questi due altri trovansi fra loro nella posizione para.
Del resto io credo, sia venuto il tempo, come già dissi a p. 317, di lasciar cadere del tutto le predette denominazioni, sostituendo invece i rispettivi numeri.

atomi di bromo fra loro nella posizione *para* (resorcina) ed il residuo NH_2 verso un bromo nella posizione *orto* (idrochinone) e verso l'altro nella meta (pirocatechina). Mentre questi dati senza la conoscenza del significato numerico delle posizioni para, orto e meta non possano condurre a stabilire completamente la formola grafica del detto amidoderivato, attribuiscono essi invece alla tribromobenzina corrispondente (e da questo risultante per sostituzione del residuo NH_2 con Br) senz'altro e in modo rigoroso l'esclusiva formula C_6.Br.H.Br.Br.H.H., raffigurata dallo sopra dato schema.

Molti anni or sono, Griess (1) eseguì la anzidetta trasformazione ed ottenne da essa la ordinaria tribromobenzina di Mitscherlich. Benchè io abbia sempre riscontrato una sorprendente esattezza nelle esperienze di questo egregio chimico, esperienze che io in gran parte ebbi occasione di ripetere, mi son creduto tuttavia in dovere, di rifare io stesso anche questa esperienza. E ciò per tre ragioni: 1° per la sua intrinseca importanza; 2° perchè la maggioranza dei chimici attribuisce a questa tribromobenzina una costituzione diversa da quella che verrebbe dal risultato di Griess; 3° perchè era ancora sconosciuta la terza tribromobenzina e non poteva a priori prevedersi in che ed in qual grado differiva da quella di Mitscherlich. Devo dichiarare, che il risultato dell' esperienza anche questa volta concordò perfettamente con quello di Griess. Privo d'interesse non sarà, specialmente per tutti quei chimici che vogliono procurarsi questa tribromobenzina, la dettagliata esposizione del processo seguito, perchè fra tutte le diverse vie che conducono a quel composto, la più spedita e conveniente si basa su questa trasformazione della bibromoanilina.

Se si sottopone, opportunamente raffreddato, il nitrato di bibromoanilina stemperato con acido nitrico alquanto diluito, all'azione d'una energica corrente di acido nitroso, fino a completa soluzione, questo facilmente si trasforma nel corrispondente diazocomposto. La soluzione, fortemente diluita con acqua, si addiziona d'una soluzione di bromo (in quantità calcolata e per metà impiegata allo stato di KBr) in acido bromidrico, s'ottiene il perbromuro sotto forma d'un precipitato giallo, rassomigliante al cloroplatinato ammonico. Questo precipitato vien lavato con acqua e disteso su mattoni. Quando è quasi asciutto, si mescola con grande eccesso di carbo-

(1) Iahresber. 1867, p. 609.

nato sodico e si sottopone la miscela a distillazione (1). Lavando il prodotto con potassa, distillandolo prima nel vapor acqueo e indi per sè, dopo averlo asciugato con P_2O_5, si ottiene un prodotto che bolle quasi tutto fra 275° e 276° (non corretta temperatura, determinata in palloni ordinarii), rimanendo pochissimo residuo nella storta.

Man mano che si raffredda il prodotto, spontaneamente cristallizza dando una massa bianchissima, formata di piccoli aghi, e che difficilmente anche a caldo, si scioglie nell'alcool. Fonde a 44° e già alle ordinarie temperature si sublima. Nell'acido nitrico monoidrato si scioglie a freddo, formando una miscela di due mononitrocomposti dei quali il prodotto principale fonde a 93°,5.

La stessa tribromobenzina risulta dal bibromofenol ordinario, distillandolo col perbromuro di fosforo, come ha già dimostrato A. Mayer.

Anche l'esabromuro di Mitscherlich, trattato colla potassa alcoolica, con violenta reazione per la maggior parte si trasforma nella stessa sostanza, dando però contemporaneamente mono- e bi- (1,4) bromobenzina (2).

Non tanto per il valore pratico, quanto per l'alto interesse scientifico che offrono nel problema della determinazione del luogo chimico, devonsi in questo luogo discutere due altri metodi, da me trovati, di preparazione di questa tribromobenzina.

Siccome la bibromoanilina ordinaria (come mostrai a p. 363) può essere ottenuta, riducendo la nitroparabibromobenzina (fondente a 61°,6), che risulta dalla parabibromobenzina, così deve considerarsi la sopradescritta preparazione della benzina tribromurata per mezzo della ordinaria bibromoanilina, come una trasformazione della parabibromobenzina, realizzata mediante introduzione (indiretta) d'un terzo atomo di bromo. A buon diritto perciò si potrebbe caratterizzare quella tribromobenzina colla denominazione di ***bromoparabibromobenzina*** o ***parabibromobenzina bromurata***.

(1) Anche la scomposizione del precipitato con alcool fornisce lo stesso prodotto, però di più difficile purificazione, a causa dei prodotti risultanti dall'azione del bromo e dell'acido bromidrico sulla aldeide.

(2) L'esabromuro di Mitscherlich cristallizza dalla benzina o dal solfuro di carbonio per spontanea evaporazione in grandissimi prismi, o incolori o parzialmente opachi e bianchi e di un splendore madreperlaceo. Con un tal prodotto, previamente analizzato, eseguii su vasta scala più volte questa scomposizione e constatai sempre la formazione di rilevanti quantità di bibromo- e monobromobenzina, dalle quali la tribromobenzina soltanto difficilmente e per mezzo di distillazioni frazionate molte volte ripetute, si può liberare.

Mi parve cosa sommamente importante per la soluzione del problema dei posti nei biderivati, il potere trasformare in questa stessa tribromobenzina anche le due altre modificazioni (orto- e meta) della bibromobenzina, mediante introduzione d'un nuovo atomo di bromo. È duopo ricordare che tanto per la nitroortobibromobenzina (p. 361), quanto per la nitrometabibromobenzina (p. 372) dimostrai appartenere esse alla serie 1,3,4, dimostrazione che feci in modo indipendente da qualsiasi ammissione sul significato numerico di orto, meta e para, deducendola unicamente dai prodotti di scomposizione loro. Questi derivati devono conseguentemente (quando la mia dimostrazione armonizzi coi fatti) per la loro riduzione e la successiva sostituzione con bromo del generato residuo NH_2 fornire la tribromobenzina di Mitscherlich. E per questa ultima sarebbe ancor una volta provata la già ammessa costituzione, come d'altra parte in tal modo pei due nitrocomposti verrebbe confermata la struttura loro attribuita. Le esperienze, che passo a descrivere, confermarono pienamente queste previsioni.

Se si tratta la amidoortobibromobenzina (ottenuta la prima volta da Meyer) con acido nitrico di media concentrazione e in forte eccesso, si trasforma in un magma cristallino che si tritura il più che sia possibile, e che si sottopone, circondato da ghiaccio, all'azione dell' acido nitroso. Per trasformare 39 grammi dell'amido- nel corrispondente diazocomposto e raggiungere la soluzione, è necessario continuare l'azione d'una energica corrente per varie ore. La soluzione (se torbida, previamente filtrata) fornisce con una soluzione di bromo e bromuro di potassio in acido bromidrico un abbondante precipitato giallo cupo. Questo, dopo averlo lavato un po' con acqua, e liberato della maggior parte di questa stendendolo su mattoni, si scompone con alcool assoluto. Il prodotto liquido, che si separa concentrando la soluzione, si distilla col vapor acqueo e lo si purifica mediante distillazione frazionata, oppure mediante reiterate cristallizzazioni dall' alcool. Fonde a 44° ed è in tutte le sue proprietà ed anche rispetto al nitrocomposto da esso risultante, affatto identico al composto di Mitscherlich, di guisa che questo dietro la or descritta esperienza potrebbe anche considerarsi come *bromoortobibromobenzina*.

La metabibromoanilina menzionata a p. 370 (risultante dalla riduzione della nitrometabibromobenzina fondente a 58°,8) si scioglie facilmente nell'acido nitrico alquanto diluito e caldo, e la so-

luzione per raffreddamento deposita il nitrato sotto forma di piccoli cristalli. Triturati questi colle acque madri e sottoposti ad una corrente di acido nitroso, si disciolgono facilissimamente, trasformandosi nel corrispondente diazocomposto. Il perbromuro, ottenuto e trattato nel modo, di cui sopra, fornisce un olio che cristallizza raffreddandosi; e che parimenti purificato, si dimostra essere la stessa tribromobenzina.

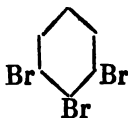
Fonde a 44° e fornisce coll'acido nitrico il caratteristico nitroderivato del punto di fusione 93°,4. Conseguentemente possiamo la nostra tribromobenzina denominarla anche *bromometabibromobenzina.*

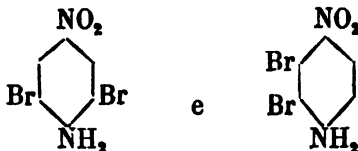
In tal modo per essa noi abbiamo dimostrato, *prendere essa origine dalle* TRE *modificazioni della bibromobenzina, mediante opportuna introduzione d'un terzo atomo di bromo, ed appartenere quindi necessariamente alla serie* 1,3,4 (1).

E per le *tre nitrobibromobenzine* impiegate, come per le *bibromoaniline* e le *nitrobromoaniline loro corrispondenti,* abbiamo ottenuto la conferma che fanno parte della medesima serie 1,3,4.

Nuova tribromobenzina.

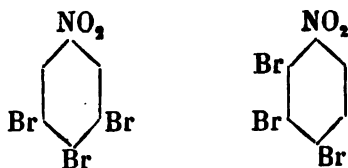
(Metabibromobenzina) (2) C_6Br.Br.Br.H.H.H.

Br Br
Br

Per la bibromoortonitroanilina (fondente a 202°,5) a p. 390 dimostrai, che necessariamente deve essere costituita secondo l'una o l'altra delle seguenti due formule:

NO_2 / Br Br / NH_2 e NO_2 / Br / Br / NH_2

(1) Questo modo di dimostrazione venne da me proposto fin dal 1867 nella mia seconda pubblicazione sulla determinazione del luogo chimico. Bulletin de l'Acad. Roy. de Bruxelles vol. 24 p. 168.

(2) Vedi la nota a p. 404.

di modo che la nitrotribromobenzina, da essa risultante sostituendo con bromo il residuo NH_2:

NO_2 — Br, Br, Br NO_2 — Br, Br, Br

non può avere i suoi tre atomi di bromo se non disposti l' uno a fianco dell'altro. E siccome essi nè colla riduzione del gruppo NO_2, nè colla successiva sostituzione con idrogeno del generato residuo NH_2, possono cambiare i loro posti, così resta anche per la risultante tribromobenzina *completamente determinata* la costituzione, inquantochè necessariamente deve essere la modificazione 1,2,3.

Sostituendo con bromo il residuo NH_2 della nominata bibromoortonitroanilina, ottenni una finora sconosciuta nitrotribromobenzina, fondente a 111°,9 e che più tardi descriverò. Per riduzione, questa fornisce una tribromoanilina parimenti nuova, cristallizzabile, non fondente a 130°, e che, a quanto pare, si scompone per un più forte riscaldamento. Questa tribromoanilina si distingue per le energiche proprietà basiche, e si combina facilmente cogli acidi. Col nitrito d'etile si scompone, e se si distilla col vapor acqueo il prodotto risultante, ottiensi una nuova tribromobenzina, che si purifica facilmente, cristallizzandola dall'alcool. La sostanza si presenta sotto forma di grandi tavolette rombiche, perfettamente incolore trasparenti, di vivo splendore, che perdono insieme alla trasparenza rimanendo all'aria, inquantochè diventano bianche per spontanea parziale sublimazione. Fondono a 87°,4 e possono facilmente essere sublimate; si disciolgono nell'acido nitrico di 1,49. La soluzione, anche dopo prolungato riscaldamento, separa dietro aggiunta di acqua la sostanza inalterata; un acido nitrico di 1,54 dietro prolungato riscaldamento agisce su di essa; però non mi fu ancor dato studiare il nitrocomposto formantesi.

Dall'or descritto metodo di preparazione può ancor in altro modo dedursi rigorosamente per questa tribromobenzina la posizione 1,2,3 dei suoi atomi di bromo.

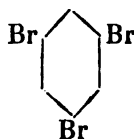
La detta bibromoortonitroanilina, come dimostrai a pag. 369, contiene i suoi due atomi di bromo fra loro nella posizione para (resorcina). Siccome questa stessa bibromonitroanilina può essere

ottenuta anche dalla nitrometabromoanilina (risultante dalla nitrometabibromobenzina e in questa ritrasformabile, vedi pag. 348 e 371) così almeno uno dei due atomi di bromo deve trovarsi rispetto al residuo NH_2 della bibromonitroanilina nella posizione meta (pirocatechina). Ora prendendo il bromo, introdotto in sostituzione del residuo NH_2, necessariamente la posizione dello stesso, così vale per il nuovo atomo di bromo introdotto, ciò che valeva prima pel residuo NH_2, e precisamente esso bromo, almeno verso uno dei due atomi di bromo già esistenti nella bibromoortonitroanilina deve trovarsi nella posizione meta. Ed inoltre siccome colla riduzione del gruppo NO_2, e col successivo scambio del generato residuo NH_2 contro idrogeno, non può essere alterata (nella nitrotribromobenzina) la posizione dei tre atomi di bromo, ne viene che la tribromobenzina dei suoi tre atomi di bromo (presi appajati) ne contiene due nella posizione para, e almeno due nella posizione meta. Od in altri termini la tribromobenzina, di cui è parola, può essere preparata, aggiungendo opportunamente un terzo atomo di bromo o alla meta, o alla para-bibromobenzina. .

Questi fatti in unione agli altri già esposti, secondo i quali la tribromobenzina di Mitscherlich risulta nello stesso modo da tutte e tre le tre tribromobenzine e perciò possiede la posizione 1,3,4, *conducono anch' essi indeclinabilmente per la or descritta tribromobenzina alla posizione* 1,2,3.

Tribromobenzina simmetrica.

(*Paratribromobenzina*) (1) $C_6Br.H.Br.H.Br.H.$

Br Br
Br

Per la tribromobenzina del Stüber, e secondo esso fondente a 118°,5, in seguito al or ora detto, e procedendo in via d'esclusione, *resta soltanto possibile l'unica rimanente formula di struttura di* 1,3,5. Quest' ultimo fatto dal canto suo assegna con tutto rigore la posizione 1,3 ad ogni mio paraderivato.

(1) Vedi la nota a p. 404.

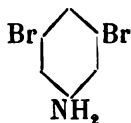
Ho poco d'aggiungere alla descrizione data dal Stueber. Il punto di fusione lo trovai a 119°,6 in modo concordante per varii preparati di diversa provenienza; il punto di ebollizione un po' al di sopra dei 278° (non corretto e determinato nei palloni ordinarii a collo stretto) e però in tutti i casi al meno di 3°, al di sopra di quello del composto di Mitscherlich. Da una soluzione in alcool ed etere si ottengono dei grandi prismi trasparenti e ben sviluppati.

Trattando questa tribromobenzina con acido nitrico, non sono riuscito a preparare il mononitroderivato; un acido nitrico diluito non alterava la sostanza, un acido concentrato di 1,54 la trasformava invece sempre in binitrotribromobenzina, cristallizzante in prismi e fusibile a 192° (vedi in seguito).

Occorre sia qui menzionato un altro metodo di preparazione della tribromobenzina inquantochè esso è della massima importanza per la determinazione definitiva della struttura di molti derivati polisostituiti della benzina.

La bibromoanilina descritta a pag. 368 fondente a 56°,5 e che risulta per riduzione della nitroparabibromobenzina (fondente a 104°,5) se allo stato di nitrato trasformato nel corrispondente diazocomposto (mediante trattamento con acido nitroso), e successivamente in perbromuro (secondo il metodo sudescritto), fornisce per la scomposizione di questo perbromuro mediante alcool, la tribromobenzina in argomento, e deve per conseguenza appartenere alla serie 1,3,5. Quindi si dimostra esatta la prima delle due formole date a p. 369 per la struttura della nitrobibromobenzina simmetrica, e si arriva per la corrispondente bibromoanilina descritta a p. 368 alla struttura:

Br Br

NH_2

In quanto alla costituzione della tribromoparanitroanilina vedi nitro-1,2,3-tribromobenzina.

Triclorobenzina simmetrica $C_6Cl.H.ClH.Cl.H.$

In occasione della tribromobenzina or ora descritta, voglio ac-

cennare, che la corrispondente triclorobenzina s'ottiene analogamente, o dalla tricloroanilina ordinaria o dalla nitrobiclorobenzina simmetrica (descritta a p. 376). Essa presenta la massima analogia col composto bromurato, cristallizza in lunghi aghi trasparenti, di splendore quasi adamantino, fondo a 63°,4 e si sublima da per sè già a temperatura ordinaria.

NITROTRIBROMOBENZINE E PRODOTTI DI LORO TRASFORMAZIONI.

Come ebbi già in un altro luogo a ricordare, una sola delle sei nitrotribromobenzine possibili è fin oggi stata descritta, e precisamente quella ottenuta (trattando con ac. nitrico conc. e caldo la tribromobenzina fondente a 44°) da A. Mayer (1), e che questi descrive come cristallizzante in aghi gialli, fondente a 97° e facilmente trasformabile in un binitrocomposto del punto di fusione 125°.

Onde raccogliere dei dati sperimentali necessarj per poter stabilire una dipendenza tra le proprietà fisiche e la costituzione chimica in un gruppo di sostanze metamere, nel quale le differenze nella struttura, oltre all' essere perfettamente conosciute, sono unicamente causate dalle differenti posizioni relative di tre atomi di bromo e di un gruppo NO_2, istituii un certo numero di esperienze che dovevano fornire in istato puro la seria completa di quei nitrocomposti, e le proseguii con una certa perseveranza, perchè nello stesso tempo mi porgevano un' occasione di confermare ancor una volta la già ammessa e provata costituzione delle benzine tribromurate e con essa anche quella dei derivati bisostituiti. Pervenni in fatti ad ottenerne cinque, e credo aver sotto mano anche la sesta. Alcune le studiai dettagliatamente; altre non ancora e ciò per circostanze imprevedibili (2) e da me indipendenti.

Nitroderivati della tribromobenzina di Mitscherlich.

L'azione dell'acido nitrico sulla 1,3,4- tribromobenzina, dà origine a due distinti derivati mononitrici, che si distinguono assai

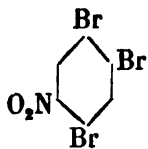
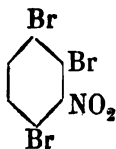
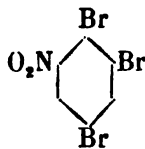
(1) Ann. Chem. Pharm. 137 pag. 226.

(2) Per non dire *incredibili* imperocchè la Giunta municipale di Milano distruggeva di punto in bianco il proprio operato di tre anni e mezzo, decretando il trasloco della Scuola superiore di Agricoltura da un locale, che perfettamente corrispondeva ai bisogni della Scuola e dei suoi laboratorii, come fosse stato a tale scopo appositamente costruito.

per solubilità, colore e punto di fusione. Il prodotto principale è identico al corpo di Mayer, possiede un color giallo-verde, cristallizza in aghi fondenti a 93°,5; il prodotto accessorio, benchè meno solubile del precedente, resta nelle acque madri, dalle quali dopo qualche tempo si separa sotto forma di croste quasi incolori. Purificato, forma delle tavolette rombiche, d'una leggerissima tinta verdastra (se i cristalli sono sufficientemente grandi) e non fonde ancora, ma sublima completamente a 187°.

Una terza modificazione della mononitro-1,3,4-tribromobenzina, l'ottenni in via indiretta e precisamente sostituendo con bromo il residuo NH_2 della bibromometanitroanilina. Questa nitrotribromobenzina si presenta in finissimi aghi perfettamente bianchi, e fonde a 119°,5.

Del primo e dell'ultimo prodotto potei sperimentalmente determinare la costituzione, e si ha quindi per esclusione anche la struttura del secondo.

Br, Br, O_2N, Br — *fusibile a* 93°,5

Br, Br, NO_2, Br — *non fondente a* 187°

Br, O_2N, Br, Br — *fusibile a* 119°,5

Nitrotribromobenzina fusibile a 93°,5. $C_6Br.H.Br.Br.H.NO_2$. La tribromobenzina 1,3,4 messa in contatto con un grande eccesso di acido nitrico di 1,54 peso spec., tosto si scioglie assumendo prima un fugace color rossiccio, senza che si formino traccie di bromopicrina. Con un acido un po' più diluito (1,48 p. s.) è necessario un prolungato riscaldamento della miscela, e non si può evitare la formazione d'una piccola quantità di bromopicrina. Le due soluzioni versate nell'acqua, danno un abbondante precipitato giallo, che lavato con acqua, asciugato e ripetutamente cristallizzato da una grande quantità di alcool, si presenta sotto forma di lunghi aghi di un color giallo-verde chiaro. Dall'etere contenente piccola quantità di alcool ottengonsi per l'evaporazione spontanea grandi cristalli trasparenti (a quanto pare, piramidi monocline) del colore dello zolfo ottaedrico di Sicilia. Il composto fonde a 93°,5, può essere sublimato se riscaldato con cura, si volatilizza prontamente col vapor acqueo e si scioglie difficilmente

nell'alcool freddo, in maggiore proporzioni nel caldo o nell'etere. Anche l'acido acetico glaciale, specialmente a caldo, scioglie bene la sostanza. L'ammoniaca alcoolica la trasforma a caldo facilmente nella nitrobromofenilendiammina qui sotto descritta. Trattata con una miscela di acido solforico e nitrico fumanti, la nitrotribromobenzina si trasforma nel corrispondente derivato binitrico, fondente a 135°,5 e descritto più avanti.

Ortonitrobromo-ortobiamidobenzina $C_6.NH_2.H.Br.NH_2.H.NO_2$. Riscaldando la ordescritta nitrobibromobenzina con un eccesso di ammoniaca alcoolica in tubi chiusi per circa 12 ore ad una temperatura frai 100 e 120°, avviene scomposisione del nitrocomposto. Nella soluzione, che ha assunto un color arancio, trovansi cristallizzati magnifici aghi e prismi, che raccolti su filtro, e lavati con alcool non troppo concentrato, facilmente si liberano dal bromuro ammonico che li accompagna. Ricristallizzati dall'alcool bollente, nel quale sono poco solubili si presentano quali aghi piramidali, rassomiglianti assai al picrato potassico puro e lentamente cristallizzato, col quale hanno di comune anche il tricroismo.

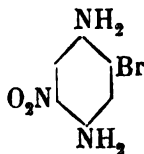
Per riscaldamento con alcool in tubi chiusi a 150° e lento raffreddamento della soluzione ottengonsi prismi di maggior mole, aventi un color arancio più carico ma molto puro. Non fondono a 156°, e non subiscono alterazione pel riscaldamento con una soluzione di potassa.

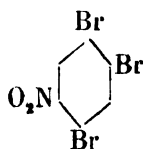
Messi in contatto con una soluzione di acido nitroso in alcool assoluto, e riscaldando leggermente la miscela, si disciolgono lentamente. Nello stesso tempo si svolge dell'azoto e si forma dell'aldeide; per il raffreddamento della risultante soluzione formansi cristalli aghiformi, facilmente purificabili, se puri fondenti a 125°5. È facile riconoscerli quale ortonitrobromobenzina. Questa trasformazione, insieme al fatto che la 1,3,4- tribromobenzina primitiva conteneva due atomi di bromo nella posizione orto, rende possibile per il prodotto la sola formula:

NH_2

Br

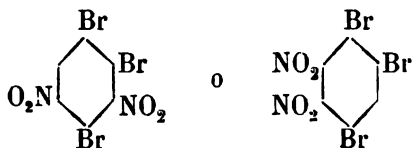
O_2N

NH_2

e conduce per la ordinaria nitro-1,3,4-tribromobenzina alla formula:

Br
Br
O_2N
Br

Binitro-1,3,4-tribromobenzina. Questo prodotto, già ottenuto non perfettamente puro da A. Mayer (l.c.), si prepara facilmente, disciogliendo il mononitroderivato, previamente polverizzato, in un grande eccesso d' una miscela di acido nitrico e solforico fumanti e riscaldando il tutto per qualche tempo sul bagno maria. Il precipitato che si forma quando si versa il tutto nell' acqua, viene asciugato e cristallizzato da una grande quantità di alcool bollente. Risultano delle laminette leggermente colorate in giallo-verde e fondenti a 135°,5. (125 Mayer). Se questi cristalli, che nello stato puro sono pochissimo solubili nell' alcool, si disciolgono nell'etere (che li scioglie stentatamente) e si abbandona la soluzione eterea a lentissimo e spontaneo svaporamento, risultano cristalli di sorprendente bellezza: grandissimi prismi e tavolette di un pallido colore giallo-verde, straordinariamente trasparenti, rifrangenti al massimo grado la luce, e di uno splendore adamantino; si distinguono inoltre per il nitidissimo loro clivaggio. Mancano fino ad ora i dati, necessarj per determinare completamente la costituzione del composto; in ogni caso essa si esprime con una delle due formule:

Br
Br
O_2N NO_2
Br

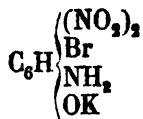
o

Br
NO_2 Br
NO_2
Br

la prima delle quali credo la più probabile. La quistione si risolverà in modo assai semplice col determinare se e quale delle due altre nitro-1,3,4-tribromobenzine potrà fornire questo stesso binitroderivato.

Scopo dominante della preparazione di questo composto era quello di servirmene come mezzo di preparazione di composti del fenol, contenenti oltre a due gruppi NO_2, ancor due atomi di bromo;

composti i quali sinora mancano completamente, essendo noto che la presenza del gruppo NO_2 nel fenol limita la sostituibilità a soli due altri atomi di idrogeno con $2NO_2$ o con $1NO_2$ o 1Br o con 2Br. Il nostro binitrocomposto colla potassa, secondo tutte le probabilità, avrebbe potuto condurci a simili prodotti; contro ogni previsione la potassa non agì su di esso. Ottenni invece quei prodotti ed altri ancora, introducendo previamente due gruppi NH_2 ai posti di due atomi di bromo nel detto binitroderivato.

Binitrobiamidobromobenzina. La ora descritta binitrotribromobenzina, se allo stato di polvere fina, si mette in contatto con ammoniaca alcoolica e si abbandona a sè la miscela in tubi chiusi; poco a poco si scioglie e dal liquido, che assume nello stesso tempo un color giallo-bruno, si separano in abbondanza delle piccole pagliette lucenti di una tinta nocciuola chiara (chamois très clair in franc). Queste scaglie sono quasi insolubili nell' alcool, sì freddo che caldo, come pure nell'etere. All'infuori del colore e dello splendore non metallico, rassomigliano assai al cloranilo (tetracloro-chinone); coll' analisi constatai essere una binitrobiamidobromobenzina. Essa non viene alterata dal nitrito d' etile; per tale ragione sottoposi il composto all' azione della potassa, la quale, a norma della quantità, concentrazione e temperatura della soluzione, genera differenti prodotti, tutti quanti cristallizzabili e assai ben caratterizzati. Per la ragione accennata nella nota a p. 412 non potei condurre a termine lo studio di questi interessanti composti. Farò notare soltanto che la potassa scompone già a freddo l' amidocomposto, svolgendone dell'ammoniaca e formando un sale potassico, pochissimo solubile, che rassomiglia al picrato, sale che probabilmente è:

$$C_6H\begin{cases}(NO_2)_2\\ Br\\ NH_2\\ OK\end{cases}$$

Riscaldando la soluzione, incommincia lo sviluppo di ammoniaca, e terminato questo, risulta una soluzione giallo-bruna pallida, che non deposita cristalli che quando è molto concentrata. In quest'ultimo caso risultano degli aghi aggruppati a sfera, che possiedono un color giallo-arancio chiaro.

Questi cristalli costituiscono secondo l'analisi il sale bipotassico d'un prodotto di sostituzione di uno dei 3 derivati biossidrilici della benzina.

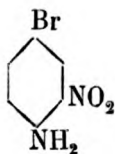
Questa *binitrobromobiossibenzina*, per mezzo d'un eccesso di acido solforico può essere messa in libertà e cristallizza dalla soluzione previamente concentrata dopo alcuni giorni in grandi tavolette trasparenti e di color giallo cromo. Essa è solubilissima nell'etere e possiede la natura d'un acido molto energico, fornisce due serie di sali, che tutti quanti per riscaldamento esplodono con assai maggior violenza dei picrati e stifnati. Il sale monopotassico cristallizza dalla soluzione del corrispondente composto bipotassico dietro aggiunta d'un eccesso di acido acetico, e forma dei lunghi aghi giallo-citrini, aventi uno splendore setaceo. Aggiungendo alla soluzione bollente del sale monopotassico del cloruro di bario, ottiensi per raffreddamento il corrispondente sale di bario in finissimi aghi aggruppati a sfera e d'un colore giallo-canario.

Ritornerò in altra occasione su queste interessantissime sostanze, fra le quali ottenni anche prodotti di sostituzione di una triossibenzina.

Nitro-1,3,4-tribromobenzina fondente a 119°,5. C_6 Br.H.Br.Br.NO_2H. La sopradescritta bibromometanitroanilina, che come dimostrai pag. 361 è identica al prodotto dell'azione del bromo sulla nitro-ortobromoanilina:

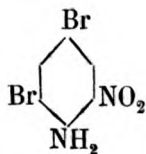
Br

NO_2

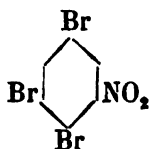
NH_2

e contiene come provai a pag. 348 e 369 i suoi due atomi di bromo fra loro nella posizione para (resorcina), la quale all'occasione della tribromobenzina simmetrica abbiamo dedotto essere 1,3, e possiede in conseguenza inconfutabilmente la struttura:

Br

Br NO_2

NH_2

Se ora sostituiamo in essa con bromo il gruppo NH_2, arriviamo

ad una nitrotribromobenzina, avente struttura perfettamente determinata e precisamente quella espressa dallo schema:

$$\text{Br}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{Br}$$

La detta bibromometanitroanilina stemperata con acido nitrico di 1,38, e sottoposta (convenientemente raffreddata) all'azione d'una rapida corrente di acido nitroso, tosto si discioglie. Quando la risultante soluzione non s'intorbida più coll'acqua, si sospende la corrente e si diluisce il prodotto con una grande quantità di acqua. La soluzione (se è necessario, liberata per filtrazione da una piccola quantità d'una sostanza resinosa che qualche volta si forma), fornisce con una soluzione di bromo e bromuro di potassio in acido bromidrico un abbondante precipitato giallo-arancio. Lavatolo con poca acqua, e liberatolo dalla maggior parte di questa distendendolo su mattoni, lo si scompone con alcool bollente. Si concentra la soluzione alcoolica e si sottopone il residuo cristallino a distillazione nel vapor acqueo, la quale ultima operazione deve ripetersi più volte se si vuole ottenere il prodotto incoloro. La sostanza così ottenuta però non è ancor pura, e non si può purificare nemmeno cristallizzandola molte volte dall'alcool, risultando in questo modo un prodotto, che nelle sue apparenze presenta la massima analogia colla sopradescritta nitrotribromobenzina, ma che non possiede un costante punto di fusione. Incomincia a fondere a 85° ma solo a 93° la fusione può dirsi completa. Non avendo potuto nè coll'alcool, nè coll'etere portar la sostanza ad un unico e costante punto di fusione, ricorsi a cristallizzazione dall'acido acetico, che immediatamente la scisse in due prodotti. Risultarono per primo lunghi aghi perfettamente bianchi, mentre dalle acque madri, oltre a quelli, si separarono alcune piccole tavolette di color giallo, e che ottenni in quantità troppo esigua per poterne determinare la natura. Il prodotto principale possiede ora un unico punto di fusione (119°,5) che non si altera per cristallizzazioni dai più svariati solventi. Esso cristallizza sempre in lunghi aghi sottilissimi, aggruppati a guisa di covoni, e presentanti un rimarchevole splendore setaceo.

Il composto sotto l'azione dell'ammoniaca alcoolica genera verso 140° la bibromometanitroanilina primitiva dalla quale fu preparata, fatto

che confermai colla trasformazione dell'amidoderivato nella nitrobibromobenzina simmetrica, fondente a 104°,5.

Nitro-1,3,4-*tribromobenzina* non ancor fusibile a 187.°
C_6.Br.NO_2 Br.Br H_2. Le assembrate acque-madri della preparazione e purificazione della sopra (pag. 413) descritta nitrotribromobenzina, contengono ancor molta di questa sostanza, che si separa abbandonandole a sè. Una minuta osservazione ci svela, essere accompagnata da un secondo prodotto, che emerge per il suo colore più chiaro e per la differente sua forma cristallina. Si presenta sotto forma di croste od anche di distinti e ben sviluppati cristalli; e rappresenta sempre una piccola porzione dei nitrocomposti risultanti. Separato meccanicamente questo prodotto dai cristalli aghiformi del suo isomero, lo si purifica facilmente per ripetute cristallizzazioni, prima dall'alcool (nel quale è ancor assai meno solubile del suo isomero), indi da una miscela di alcool ed etere. Lasciando svaporare spontaneamente quest' ultima soluzione, ottengonsi delle tavolette rombiche quasi incolori e completamente trasparenti.

Come già dissi, il composto non fonde ancora a 187°, e nella determinazione che feci in proposito, a questa temperatura l'intera quantità impiegata trovavasi sublimata nella parte fredda sotto forma di splendentissime tavolette e prismi trasparenti.

Finora non ebbi il tempo di studiare i suoi prodotti di trasformazione. La sua costituzione non può essere dubbia; la si ha per esclusione e si presenta collo schema:

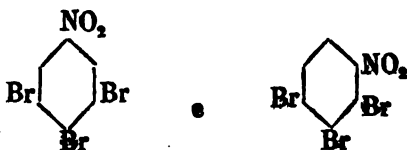
Br
Br
NO_2
Br

Nitroderivati della 1,2,3- *tribromobenzina.*

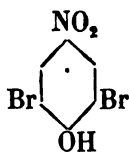
Devono esistere due derivati mononitrici, aventi i loro tre atomi di bromo l'uno a fianco dell'altro:

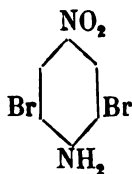
NO_2
Br Br
Br

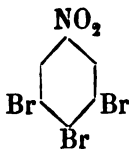
e

NO_2
Br Br
Br

La modificazione a cui appartiene la prima di queste formole l'ottenni in due modi, o dalla tribromometanitroanilina (descritta a p. 364), per sostituzione inversa del residuo NH_2; o anche scambiando con bromo il gruppo NH_2 della bibromortonitroanilina. L'altra non la ritrovai fin'ora con certezza. Se il prodotto dell'azione dell'acido nitrico sulla 1,2,3- tribromobenzina contiene questa modificazione, spero poter decidere fra breve.

Nitrotribromobenzina: $C_6.Br.Br.Br.H.NO_2.H$ In base alla riconosciuta costituzione della nitrobibromobenzina simmetrica si elimina per il bibromoortonitrofenol la seconda delle due formole date a p. 391, e resta quindi possibile per questa sostanza l'unico schema:

NO_2
Br ⬡ Br
OH

si arriva per la bibromoortonitroanilina (p. 347) allo schema:

NO_2
Br ⬡ Br
NH_2

E lo stesso fatto avviene per la nitrotribromobenzina, risultante dalla bibromoortonitroanilina per sostituzione del suo residuo NH_2 con bromo, di modo che la struttura della detta nitrotribromobenzina s'esprime collo schema:

NO_2
Br ⬡ Br
Br

Si raggiunge facilmente la preparazione di questo nitroprodotto operando colla bibromoortonitroanilina nello stesso modo (descritto a pag. 418), che dalla bibromometanitroanilina conduce alla corri-

spondente nitrotribromobenzina. Anche in questo caso giova, ripetere più volte la distillazione col vapor acqueo; e si raggiunge la perfetta purificazione mediante successive cristallizzazioni dall'alcool. Il prodotto che primo cristallizza è chimicamente puro, mentre quello che risulta dalle acque madri è inquinato da una altra sostanza, non ancora studiata.

Il corpo puro si presenta sotto forma di magnifici cristalli a molte faccie, cristalli perfettamente trasparenti e quasi incolori. Fonde a 112°, e può essere sublimato. È pochissimo solubile nell'alcool freddo, maggiormente lo è nel bollente, e si scioglie mediocremente nell'etere. Da una miscela di due vol. di etere ed un vol. di alcool, i cristalli risultano meglio sviluppati.

Per la riduzione il corpo si trasforma nella nuova *tribromoanilina* citata a p. 409.

Riscardato per 10 ore con ammoniaca alcoolica a 120°, facilmente si scompone dando, insieme a bromuro ammonico, la *bibromoortonitroanilina*, fusibile a 202°,5 da cui fu preparato.

Una miscela calda di acido solforico e nitrico fumanti agisce dopo qualche tempo sul composto, trasformandolo in un nuovo prodotto, di color giallo-verde assai chiaro, e cristallizzante dall'etere in grandi tavolette rettangolari. Fonde a 162°,4 e si scompone facilmente con una soluzione di potassa con formazione di un sale potassico cristallino, poco solubile e di color rosso cinabro.

Non potei ancor analizzare questi prodotti, dei quali il primo con grande probabilità rappresenta una *binitro*- 1,2,3-*tribromobenzina*.

Se la stessa nitrotribromobenzina risulta per l'azione dell'acido nitrico sulla 1,2,3- tribromobenzina, non mi fu ancor dato constatarlo con certezza; mi parvero esistero lieve differenze fra i due prodotti e non è improbabile che il corpo direttamente ottenutto rappresenti o contenga almeno l' unica ancor mancante nitrotribromobenzina: C_6.Br.Br.Br.NO_2.H H.

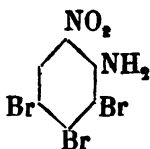
Ma ho trovato ancor un'altra via per preparare la descritta nitro- 1,2,3- tribromobenzina, via la quale benchè non sia raccomandabile per la sua lunghezza, è nondimeno interessante, perchè conduce a stabilire la costituzione d'un altro composto. A p. 364 descrissi una tribrobomometanitroanilina, che ottenni, facendo agire il bromo sulla metanitroparabromoanilina (p. 363) e che col nitrito d' etile si trasforma con facilità ed in modo completo nella descritta nitro- 1,2,3- tribromobenzina. Tale identità la constatai pel

punto di fusione ed i varii prodotti di trasformazione; conduce per conseguenza per la nominata tribromometanitroanilina alla formula:

NO_2

NH_2

Br Br

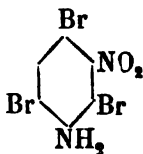
Br

Nitroderivati ecc. della 1,3,5- *tribromobenzina.*

La tribromobenzina simmetrica, a causa della sua costituzione non può fornire se non un *solo* derivato mono-nitrico. Non mi fu dato, ottenerlo per l'azione dell'acido nitrico sul composto bromurato, inquantochè in tal modo risultava (con acido nitrico concentrato) sempre direttamente binitrotribromobenzina, o (con un acido alquanto diluito) il composto bromurato rimase inalterato. Ottenni il mononitrocomposto in via indiretta per scomposizione della paranitroanilina tribromurata (p. 348) la quale per questo comportamento non può avere altra struttura di quella espressa dallo schema:

Br

NO_2

Br Br

NH_2

Nitro- 1,3,5 *tribromobenzina* $C_6.Br.NO_2.Br.H.Br.H$. Sciogliendo la tribromoparanitroanilina in alcool saturato previamente con acido nitroso, e riscaldando leggermente la soluzione, dopo aver congiunto al pallone, che la contiene, un lungo refrigerante a riflusso, si osserva avere luogo una energica reazione: svolgonsi torrenti di azoto che trascinano seco una grande quantità di aldeide. Si completa la scomposizione aggiungendo una seconda volta del nitrito di etile, e riscaldando il tutto per alcune ore sul bagno maria. Quando lo sviluppo d'azoto cessa del tutto, si distilla lentissimamente una parte del solvente e si lascia raffreddare. I cristalli aghiformi, che non tardano a formarsi in abbondanza, vengono raccolti per filtrazione, e lavati con alcool. È difficile ottenerli incolori per ripetute cristallizzazioni; ma si raggiunge immedia-

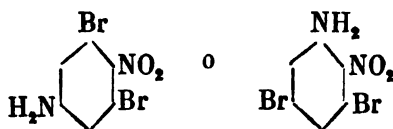
tamente tale scopo, sottoponendoli a distillazione. Se si opera su piccole quantità, questa distillazione può eseguirsi sotto la pressione ordinaria; lavorando invece con quantità relativamente grandi, bisogna eseguire quest'operazione nel vuoto. Passa quasi tutta la massa sotto 11mm. in modo affatto costante verso 177° (non corretto), rimanendo nella storta una piccola quantità d'una sostanza trasparente di color rosso bruno.

Il prodotto si scioglie difficilissimamente nell'alcool, anche bollente; assai facilmente invece nel cloroformio bollente, dal quale per raffredamento si ottiene sotto forma di grandissimi prismi quasi incolori. Anche l'etere e l'acido acetico bollente sciolgono abbastanza bene questo prodotto; la soluzione fornisce per spontanea evaporazione grandissimi prismi e tavolette trasparenti, che visti in quantità assumano una leggerissima tinta verdognola. Fondono a 125°,1 e si trasformano per la riduzione nella ordinaria tribromoanilina; coll'ammoniaca alcoolica in tubi chiusi si scompongono a 170° lentamente con formazione d'una nuova nitrobromoparafenilendiammina.

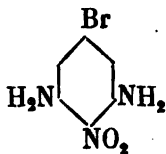
Riduzione della nitro-1,3,5-*tribromobenzina.* Il nitrocomposto or ora descritto si riduce difficilmente; bisogna impiegare un grande eccesso di acido cloridrico e di stagno; introdurre in questa miscela il nitrocomposto allo stato di polvere finissima, e riscaldare per molto tempo agitando continuamente. Poco a poco la sostanza si discioglie, il che dimostra aver luogo riduzione. La tribromoanilina è abbastanza solubile nell'acido cloridrico caldo, e cristallizza in gran parte per il raffreddamento. Aggiungendo con precauzione dell'acqua, separasi un'altra quantità di tribromoanilina, che si raccoglie assieme a quella cristallizzata prima. Questa si libera dalle traccie di ossicloruro di stagno, sciogliendola in alcool bollente, dopo averla convenientemente lavata con acqua. La soluzione alcoolica deposita per raffreddamento la tribromoanilina in cristalli bianchissimi. Possono essere sublimati senza subire alterazione. Sì l'uno che l'altro prodotto fonde a 118°. L'azione del nitrito d'etile sulla descritta tribromoanilina fornisce la tribromobenzina di Stueber, in aghi bianchi fusibili a 119°,6. Ne consegue che la tribromoanilina è identica colla ordinaria, che prende origine per l'azione del bromo sulla anilina, e anche per la scomposizione della corrispondente isatina clocurata.

Ortonitrobromo-parabiamidobenzina. $C_6.NO_2.NH_2.H.Br.H.NH_2$. Onde rischiarare maggiormente la costituzione della nitrotribromo-

benzina fusibile a 125°,1, la si riscaldò con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi. Bisognò riscaldare a circa 170-180° e continuare il riscaldamento per più giorni. Quando a freddo non formansi più dei cristalli, si apre il tubo, se ne estrae la soluzione rosso-bruna, la si svapora, e si lava il prodotto con acqua, onde eliminare il bromuro ammonico formatosi; indi si cristallizza il residuo da una grandissima quantità d'acqua bollente. Ottengonsi in tal modo magnifici aghi rosso-aranciati (del colore del solfuro di antimonio), che coll'asciugamento acquistano un riflesso aureo. Per averli perfettamente puri, devono essere un'altra volta cristalizzati dall'acqua, usando poi la precauzione di raccoglierli, quando la soluzione è ancor tiepida, inquantochè altrimenti sono accompagnati da una piccola quantità d'un composto contenente acqua di cristallizzazione che possiede un colore più chiaro. Non fonde ancora a 150°, ma vicino a 163° incommincia a rammollirsi (senza realmente fondersi), indi sublima parzialmente in aghi di color rosso-rubino, mentre la maggior parte si imbrunisce e subisce scomposizione. Il prodotto non rappresenta, come a priori era lecito aspettarsi, una nitrobibromoanilina:

$$\text{Br},\ NO_2,\ \text{Br},\ H_2N \quad \text{o} \quad NH_2,\ NO_2,\ \text{Br},\ \text{Br}$$

ma costituisce invece una nitrobromobiamidobenzina, inquantochè l'azione dell'ammoniaca non si limita su un atomo di bromo, ma produce invece la sostituzione di due atomi di questo mediante altrettanti residui di ammoniaca. Sciogliendo il composto in un grande eccesso di nitrito di etile, e riscaldando il tutto, dopo aver adattato un refrigerante a riflusso, producesi sviluppo di gaz e l'amidoderivato si discioglie. Producesi sempre una piccola quantità d'una sostanza fioccosa di color bruno, che si elimina per filtrazione. Indi si distilla la maggior parte del solvente, si aggiunge al residuo un po' d'acqua, e lo si sottopone alla distillazione con un getto di vapore acqueo. Passa un nitrocomposto quasi bianco, il quale per le sue proprietà, il suo punto di fusione (125°,1) e la sua trasformabilità in ortobromoanilina ottaedrica, fu facile riconoscerlo per ortonitrobromobenzina. Questo fatto preso assieme

alla conosciuta costituzione della nitrotribromobenzina, conduce per l'amidoderivato all'unica possibile formula:

Br
H₂N NH₂
NO₂

Binitrotribromobenzina: $C_6.NO_2.Br.NO_2.Br.H.Br$. Disciogliendo la tribromobenzina simmetrica in un eccesso di acido nitrico di 1,54 e riscaldando la miscela sul bagno maria sino a soluzione completa, formasi la binitrotribromobenzina. Questa si ottiene pura, versando il tutto nell'acqua e cristallizzando il precipitato bianco formatosi, dopo averlo lavato e asciugato, prima dall'acido acetico e indi da una grandissima quantità di alcool bollente. Risultano per lento raffreddamento, dei cristalli aghiformi se la soluzione è concentrata, o anche dei prismi ben sviluppati se la soluzione è sufficientemente diluita.

I cristalli sono perfettamente incolori e dotati di notevole splendore. Fondono a 192°, dando un liquido incoloro.

La potassa acquosa non agisce sul composto; ma l'ammoniaca alcoolica lo trasforma facilmente, dando origine alla produzione di amidoderivati poco solubili, che variano a norma delle circostanze dell'esperienza. Mi occupo ancora dello studio di essi, citando per ora che questi amidoderivati subiscono scomposizione, se trattati con potassa; dando dei derivati d'una benzina biossidrilica, e a quanto pare anche della floroglucina. Ritornerò in altra occasione su questi prodotti e descriverò con essi anche la *trinitrotribromobenzina simmetrica*, che facilmente si forma, trattanto la mono- o la binitrotribromobenzina a caldo con una miscela degli acidi solforico e nitrico fumanti. Spero poter in breve provare che la floroglucina e l'acido pirogallico possiedono rispettivamente le formule $C_6.OH.H.OH.H.OH.H.$ e $C_6.OH.H.OH.OH.H.H.$, corrispondono cioè l'una alla tribromobenzina di Stueber e l'altro a quella di Mitscherlich.

COSTITUZIONE DEI DERIVATI BISOSTITUITI.

I rapporti, esistenti tra le tribromobenzine (descritte nel penultimo capitolo) e le bibromobenzine, conducono in maniera sem-

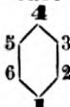
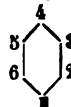
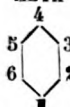
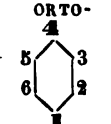
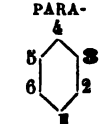
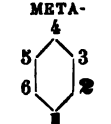
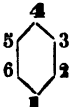
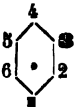
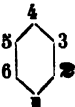
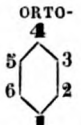
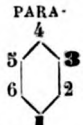
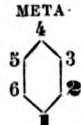
plicissima alla determinazione assoluta dei posti occupati dai due atomi di bromo nelle tre bibromobenzine.

E siccome questi ultimi composti sono ora con tutta certezza connessi coi rimanenti derivati bisostituiti a sei atomi di carbonio, (inquantochè tutti i dati costituenti delle eccezzioni o contradizioni, furono completamente eliminati mercè il precedente lavoro, che li dimostrò figliate da inesatte ed eronee osservazioni), così arriviamo in pari tempo alla soluzione *definitiva*, dello stesso problema per tutti i derivati benzinici a sei atomi di carbonio.

Richiamando per i dettagli e le vie, onde raggiungere questa determinazione per le bibromobenzine, quanto fu esposto a pag. 311 a 314 e 401 e seguente, mi limiterò qui a constatare che *quella bibromobenzina la quale* per l'aggiunta d'un terzo atomo di bromo *fornisce la tribromobenzina simmetrica* 1,3,5, *è necessariamente la modificazione* 1,3. Fu dimostrato a pag. 411, essere quella bibromobenzina la *parabibromobenzina* mia. Ulteriori conferme di ciò stanno nella da me sperimentalmente provata trasformabilità di questa stessa mia parabibromobenzina in tutte e tre le possibili tribromobenzine, come pure nell'esistenza di *tre* mononitroparabibromobenzine.

In modo analogo consegue, dal fatto della trasformabilità della mia *metabibromobenzina in due* diverse tribromobenzine, la 1,2,3 e la 1,3,4, per questa mia *metabibromobenzina* la *posizione* 1,2.

E per conseguenza resta per la terza, cioè la mia *ortobibromobenzina* l'unica posizione rimanente, *cioè la* 1,4.

Anche queste due conseguenze sono state ripetutamente confermate, e ciò per varie vie tra loro indipendenti. (Veggasi tribromobenzine e nitrotribromobenzine).

Per quanto riguarda la costituzione degli altri derivati (esacarbonici) bisostituiti, e le principali reazioni che li connettono colle bibromobenzine, mi è parso il modo più adatto e breve, di farne l'esposizione sotto forma di tabelle.

Però prima di esporre quelle tabelle, non posso far a meno di ritornare sull'argomento della significazione dei prefissi ORTO, META e PARA, inquantochè la confusione regnante nella nomenclatura dei composti bisostituiti, (già sopra accennata a pag. 305) si è di recente assai aumentata pel fatto che anche la Scuola d Bonn, stà per abbanddonare completamente la primitiva significa zione dei detti prefissi, come già venne usata nel trattato di Kekulé. Il principio direttivo per la nomenclatura impiegata in que·

sta memoria, e perciò anche nelle seguenti tabelle, è già stato discusso a pag. 316 e nella nota appiedi pag. 358. I prefissi furono usati nel loro significato originario, e s'intendono per *orto-*, *para-* e *meta- derivati quelle medesime sostanze cui Kekulé* nel suo « *Lehrbuch der Organischen Chemie* » vol. II pag. 493 a 744 e vol. III pag. 1 a 250 *diede le stesse denominazioni*. È perciò quasi ozioso il ricordare nuovamente, che quella tabella in tal riguardo si accorda perfettamente a quella data da Kekulé vol. III pag. 25 per tutte quelle sostanze che figurano nella sua e nella mia.

Epperò se in oggi si volesse seguire la maggioranza dei chimici e conferire la denominazione di *ortoderivati* ai composti *della serie* 1,2 per la ragione che, quattro anni fa, erroneamente si credette di aver provato appartenere quella posizione 1,2 ai corpi che portavano originariamente il nome di ortoderivati, ne verrebbe la conseguenza che *nessuna delle sostanze citate dal Kekulé nei suoi*: « BENZOLDERIVATI » da pag. 1 a 502 *come ortoderivato, può conservare questa denominazione*; e similmente *perderebbero le loro denominazioni di meta- e di paracomposti le sostanze indicate come tali dal Kekulé* nel libro citato; eccettuati soltanto l' acido parafenolsolforico (che probabilmente corrisponde all'idrochinone e non alla resorcina, come opinava Kekulé quando gli diede il nome) e l'acido paraossibenzoico (il di cui nome rimonta ad una data anteriore a quella in cui si adottò l'uso dei prefissi per le tre serie).

Tutti questi accennati cambiamenti di denominazione non stanno però così isolati come l'enormità della confusione da essi generata potrebbe far supporre, inquantochè essi trovano, benchè in minor scala, già una analogia nella abbastanza strana scoperta, fatta alcuni anni addietro, secondo la quale l' acido *oleico*, che diede il nome di *serie oleica* ad un grande numero di acidi, *non* appartiene *punto* alla *vera serie oleica!*

	ORTO- 4 5 3 6 2 1 $C_6RHHRHH$	PARA- 4 5 3 6 2 1 $C_6RHRHHH$	META- 4 5 3 6 2 1 $C_6RRHHHH$
{ OH { OH	**Idrochinone**	**Resorcina**	**Pirocatechina**
{ OH { NO_2	**Nitrofenol non volatile** Isonitrofenol di Fritsche; bianco fonde a 110-111°.	**Paranitrofenol** ottenuto ultimamente da Fittig dalla paranitroanilina.	**Nitrofenol volatile** Giallo fonde a 45°.
{ OH { NO_2	**Ortoamidofenol** si trasforma in chinone per l'ossidazione.		**Metaamidofenol** ottenuto da Schmitt e Cook per riduz. del metanitrofenol.
{ OCH_3 { NH_2	**Ortoamidoanisol** Brunck; identico all'anisidina di Cahours; fonde a 54°.		**Metaamidoanisol** liquido bollente a 216°. Trasformabile in Guajacol ed in metajodoanisol.
{ OCH_3 { NO_2	**Ortonitroanisol** bianco; fonde a 48°; bolle a 258-260°.		**Metanitroanisol** giallo; fonde a + 9°; bolle a 265°.
{ NO_2 { NO_2	**Ortobinitrobenzina** fonde a 172°.	**Binitrobenzina ordinaria** fonde a 89°,9	**Metabinitrobenzina** fonde a 117°,9
{ NH_2 { NH_2	**Ortobiamidobenzina** dalla ortobinitrobenzina fonde a 140° dà chinone coll'ossidazione.	**Parabiamidobenzina** dalla binitrobenzina ordinaria; fonde a 63°	**Metabiamidobenzina** di Griess; della metabinitrobenzina fonde a 99°.
{ NH_2 { NO_2	**Ortonitroanilina** di Arppe; prodotto principale dell'az. dell'acido nitrico sulle anilidi; per riduzione della ortobinitrobenzina; fonde a 145°,9	**Paranitroanilina** dalla binitrobenzina ordinaria fonde a 109°,9	**Metanitroanilina** dalla metabinitrobenzina; dal metanitroanisol; metanitrobromo- e metanitrojodobenzina; prodotto accessorio dell'az.dell'ac. nitrico sulle anilidi, fonde a 71°,5; possiede un colore assai più cupo dei suoi isomeri.
{ NH_2 { Cl	**Ortocloroanilina** detta ottaedrica; dalla ortonitroanilina dall'acetanilide; per riduzione della ortonitroclorobenzina.	**Paracloroanilina** dalla paranitroanilina; liquida	**Metacloroanilina** per riduzione della meta-(γ) nitroclorobenzina; base assai più debole delle sue isomere.
{ NH_2 { Br	**Ortobromoanilina** detta ottaedrica; dalle anilidi con bromo; per riduzione della ortonitrobromobenzina, ottenuta in via diretta o dalla o. nitroanilina fonde a 66°,4.	**Parabromoanilina** dalla paranitroanilina; cristallizza a 0°	**Metabromoanilina** dalla metanitroanilina; dalla meta- (γ) nitrobromobenzina di Huebner e Alsberg, cristallizzabile fonde sopra 30°

	ORTO- (4, 5, 3, 6, 2, 1) $C_6RHHRHH$	PARA- (4, 5, 3, 6, 2, 1) $C_6RHRHHH$	META- (4, 5, 3, 6, 2, 1) $C_6RRHHHH$
$\begin{cases} NH_2 \\ I \end{cases}$	**Jodoanilina ordinaria** dalla anilina con I; riduzione delle o. nitrojodobenzine (di 171°,5 p. di fusione) fonde a 60° cristallizza in prismi.	**Parajodoanilina** dalla paranitroanilina, fonde a 25° cristallizza in tavolette.	**Metajodoanilina** vedi la nota a p. 322
$\begin{cases} OH \\ Cl \end{cases}$	**Ortoclorofenol** ottenuto da Dubois, con fenol e cloruro di solforile; dalla ortocloroanilina; fonde a 41°. Dà idrochinone, se fuso con KOH.		
$\begin{cases} OH \\ Br \end{cases}$	**Ortobromofenol** dalla o.bromoanilina; prodotto dell'azione del Br sul fenol; fonde a 66°,4.	**Parabromofenol** dalla parabromoanilina; prodotto accessorio dell'az. del Br sul fenol (almeno in certe condizioni); liquido. Dà resorcina con KOH.	**Metabromofenol** dalla m. bromoanilina dal m. amido fenol; prodotto accessorio dell'az. del Br sul fenol; liquido.
$\begin{cases} OH \\ I \end{cases}$	**Ortojodofenol** dalla ortojodoanilina; dall'ortoamidofenol; prod. dell'az. del jodio ecc. sul fenol, aghi stiacciati; dà idrochinone, fuso con KOH.	**Parajodofenol** dalla parajodoanilina; dall'az. del I e HgO sul fenol; cristallizza in aghi. Dà resorcina, se fuso con KOH.	**Metajodofenol** dal metaamidofenol; dal jodoortonitrofenol per sostituz. del gruppo NO_2 con H; prodotto accessorio dell'az. del I e IO_3H sul fenol; liquido puzzolente; dà pirochatechina, se fuso con KOH.
$\begin{cases} I \\ I \end{cases}$	**Ortojodobenzina** fonde a 129°,4	**Parabijodobenzina** fonde a 40°,5; bolle a 285°.	**Metabijodobenzina** solido; bollo a temp. più alta dei suoi isomeri; vedi pag. 322.
$\begin{cases} I \\ Br \end{cases}$	**Ortojodobromobenzina** dalla bromoanilina corrispondente fonde 91°,9; bolle a 251°,5.	**Parajodobromobenzina** dalla parabromoanilina liquido; bolle a 252°,0.	**Metajodobromobenzina** dalla metabromanilina liquida bolle a 257°,4.
$\begin{cases} Br \\ Br \end{cases}$	**Ortobibromobenzina** dalla ortobromoanilina; dall'o. bromofenol; dà benzina e Br come prodotto principale. Fonde a 89°,3; bolle a 218,7	**Parabibromobenzina** dalla parabromoanilina; dalla bibromoanilina ordinaria; liquido, bolle e 219°,4	**Metabibromobenzina** dalla metabromoanilina prod. accessorio dall'az. del Br sulla benz. Fonde 1°; bolle 223°,8.
$\begin{cases} I \\ Cl \end{cases}$	**Ortojodoclorobenzina** solido bolle a 227°,6.		**Metajodoclorobenzina** liquida, bolle al di sopra di 233°.

	ORTO- C$_6$RHHRHH	PARA- C$_6$RHRHHH	META- C$_6$RRHHHH
{ Cl, Cl	**Ortobiclorobenzina** Dall' ortonitroanilina; da benzina e Cl fonde 56°,4; bolle a 173°.	**Parabiclorobenzina** dalla paracloroanilina; dalla bicloroanilina;liquida bolle a 172°,1.	
{ Cl, Br	**Ortoclorobromobenzina** dalla ortocloro- e dalla ortobromoanilina; fonde a 67°,4; bolle a 196°,3.		
{ Cl, NO_2	**Ortocloronitrobenzina** dalla ortonitroanilina; prod. princip. dall'az. del NO_3H sulla clorobenz., fonde a 83°.	**Paracloronitrobenzina** dalla paranitroanilina fonde a 48°.	**Metacloronitrobenzina** prod. accessorio dell' azione dell'ac. nitrico sulla clorobenzina.
{ Br, NO_2	**Ortobromonitrobenzina** dalla ortonitroanilina; prod. princip. dell'az. del NO_3H sulla bromobenzina; fonde a 125°,5.	**Parabromonitrobenz.** dalla paranitroanilina fonde a 56°,4.	**Metabromonitrobenzina** dalla metanitroanilina; prod. access. dell'az. dell'acido nitrico sulla bromobenzina; giallo-verde, 43°,1.
{ I, NO_2	**Ortojodonitrobenzina** dalla ortonitroanilina; prod. prima dell'az. dell'ac. nitrico sulla jodobenzina fonde 171°,4; verdognolo assai chiaro.	**Parajodonitrobenzina** dalla paranitroanilina fonde a 36°.	**Metajodonitrobenzina** dalla metanitroanilina; drod. accessorio dell'az. dell'ac. nitrico sulla jodobenzina; fonde a 49°,4 giallo citrino intenso.
{ SO_3H, SO_3H		**ac. benzolbisolforico.**	
{ SO_3H, Br		**ac. bromobenzolsolforico.** dalla bromobenzina	
{ SO_3H, Cl		**ac. clorobenzolsolforico** dalla clorobenzina.	
{ SO_3H, I		**ac. parajodobenzolsolforico** ottenuto da Paternò e Koerner, trattando la jodobenzina con ac, solforico. Dà facilmente e in modo quantitativo resorcina	**Ac. jodobenzolsolforico ?** ottenuto dall'ac.nitrobenzosolforico di Schmitt; completamente diverso dall'isomero; si comporta colla potassa presso a poco come l'ac. parafenol solforico di Kekulè, dando difficilissimamente e in piccole quantità resorcina, o una sostanza a quella molto rassomigliante.

	ORTO- 1,4	PARA- 1,3	META- 1,2
	$C_6RHHRHH$	$C_6RHRHHH$	$C_6RRHHHH$
$\{NO_2, SO_3H$			L'acido nitrobenzolsolforico, ottenuto da Schmitt dalla nitrobenzina, è probabilmente un derivato di questa serie; in tutti i casi *non* appartiene alla serie 1,3.
$\{NH_2, SO_3H$	L'acido solfanliico appartiene probabilmente a questo posto?		acido amidobenzolsolforico dal nitrobenzolsolforico precedente.
$\{OH, SO_3H$	ac. fenolparasolforico di Kekulè?		ac. fenolmetasolforico Si trasforma quantitativamente in pirocatechina.

In quanto riguarda i derivati del toluene e dell'acido benzoico ecc. dei quali fin'ora non mi occupai, io divido le opinioni generalmente ammesse, e ritengo perciò (in base alle loro proprietà fisiche) la costituzione delle tre monobromotolueni espressa nel modo seguente:

	1,4	1,3	1,2
$\{CH_3, Br$	**Bromotoluene cristalliz.** dalla toluidina ordinaria. Prod. princip. dell' az. del Br sul toluene. Dà coll' ossidaz. acido bromodracilico e bolle a 184°,6.	**Bromotoluene della serie benzoica.** Dalla 1,4 toluidina monobromurata, e dalla 1,2 toluidina monobromurata. Dà per l'ossidazione ac. bromobenzoico ordinario e bolle a 184°,3.	**Bromotoluene della serie salilica.** Dalla 1,2 toluidina sintetica e bolle a 182°.
$\{OCH_3, COOH$	Acido anisico	Ac. metilossibenzoico.	Ac. metilsalicilico.
$\{OCH_3, CH_2OH$	Alcool anisico bolle a 258°,8, fonde a 25°.		Alcool metilsalicilico. bolle a 247°,5
$\{NH_2, COOH$	Ac. amidodracilico.	Ac. amidobenzoico.	Ac. antranilico.

Intorno alla costituzione del mesochinone.

Essendo stati riconosciuti in modo irrefragabile, l'idrochinone e perciò anche il chinone quali derivati della serie 1,4; e richiedendo anche i differenti modi di formazione ecc. del timochinone l'ammissione dei due atomi d' ossigeno di questa sostanza nella

medesima posizione 1,4, come la più probabile, escludendo direttamente quella 1,3; e finalmente non essendo fin ora stato ottenuto un chinone a sei o sette atomi di carbonio, che contenesse i suoi due atomi di ossigeno in modo provato nelle posizioni 1,3 o 1,2; così non si potrà passare sotto silenzio il *mesochinone,* non ha guari descritto da Fittig. E ciò principalmente per la ragione che la maggioranza dei chimici inclinerà senza dubbio, ad attribuire ai due atomi d'ossigeno di questo corpo la posizione 1,3.

Benchè non voglia fin d' ora negare ogni probabilità a questo modo di vedere, considero tuttavia questione irresoluta, se realmente possono esistere dei chinoni della serie 1,3. Farò in primo luogo osservare, che due analisi di questa sostanza, eseguiti da me nell'inverno 1871-72 (1) diedero una considerevole deficienza in carbonio. Quand'anche questi risultati (ai quali, perchè è possibile si riferiscono ad una sostanza non ancor pura, non voglio concedere troppo peso) si dimostrassero in seguito come erronei, e il Fittig ci portasse le prove inconfutabili, che effettivamente esiste un chinone a nove atomi di carbonio, derivante dal mesitilene e contenente ancor i tre gruppi metilici disposti come questo, tuttavia io considererei ancora come prematura l' eventuale ulteriore conclusione che i due atomi di ossigeno dovessero trovarsi nella posizione 1,3. E vi potrei veder soltanto un fatto che ci stimoli, per non dire c'impegni a studiare nuovamente dalle fondamenta la costituzione del mesitilene stesso. Come in altro luogo già sviluppai nel 1869, e come in questa memoria a pag. 306 di nuovo esposi, la prova della costituzione del mesitilene non può dedursi in verun modo della sua formazione.

Teoricamente, in ogni aggregato di atomi, i cui componenti trovansi in moto oscillatorio, l' ampiezza delle oscillazioni per ogni atomo deve aumentare per l'azione del calore, e può quindi facilmente avvenire, che per un qualunque atomo quest' ampiezza raggiunga una grandezza tale, da farlo entrare nella sfera d'attrazione d'un altro atomo, e non ritorni più al posto primitivo; il qual fatto causerà poscia la formazione d'un nuovo stato di equilibrio,

(1) La formazione del nominato chinone mi è noto sin dal 1871; la circostanza che una assai considerevole quantità di mesitilene, acquistato e purificato per lo studio di quel chinone si perdette in causa del rigoroso inverno 1871-1872, di più gli altri lavori in cui era impegnato e l'avvenuta pubblicazione del Fittig sullo stesso argomento mi impedirono di riprenderne la ricerca.

e costituirà nel suo insieme una *trasposizione molecolare* della primitiva sostanza in una metamera.

Hofmann, colle sue reciproche trasformazioni delle diverse toluidine mediante semplice riscaldamento, ha inconfutabilmente provato, avverarsi tali trasformazioni anche per le sostanze aromatiche le più stabili. Posso inoltre aggiungere, che delle esperienze fatte con tutta cura, mi dimostrarono nel modo più convincente, che l'acido ossisalicilico puro, il quale mediante la perdita di anidride carbonica dovrebbe fornire il solo idrochinone, dà invece effettivamente una miscela di questo composto con pirocatechina, e che sia possibile cambiare volontariamente le quantità relative delle due sostanze, cambiando le condizioni della scomposizione, ed in ispecie la temperatura. É appena necessario far osservare, che la temperatura atta a produrre un simile effetto dovrà essere variabile per diversi corpi, e che in massima sarà più bassa quando contemporaneamente entrano in reazione degli agenti energici e quando l'uscita d'una parte degli atomi costituenti produce già per sè un disturbo di equilibrio.

Quindi non può stabilirsi la costituzione del mesitilene se non per mezzo di un *accurato* e *dettagliato* studio dei suoi prodotti di sostituzione.

RISULTAMENTI E CONSIDERAZIONI TEORICHE.

Oltre le sostanze descritte in questa memoria altre nuove ne ottenni in discreto numero e le studiai più o meno dettagliatamente; per le ragioni esposte a pag. 310 preparai anche un certo numero di prodotti già conosciuti, in quantità considerevole, e impiegando la massima cura nella loro purificazione. Credo però prematuro, di estendermi ora su di essi: benchè certamente si traveggano già dei rapporti fra la costituzione chimica (composizione e struttura) e le proprietà fisiche loro, è ancor certamente di gran lunga troppo ristretto il numero dei fatti, per dedurne delle conseguenze, che oltre al carattere d'una semplice ipotesi, possano pretendere anche quello della probabilità. In ogni caso tali rapporti non sono di natura tanto semplice come a priori forse era lecito aspettarsi.

Di certo le proprietà fisiche dei corpi sono in primo luogo una funzione della composizione e struttura loro, sulla di cui forma nulla ancora si sa; funzione probabilmente molto complessa e per

il di cui studio occorrerà un'imprevedibile numero di fatti, onde poter sufficientemente restringere la cerchia delle rappresentazioni possibili.

All'incontro manifestasi, a quanto sembra, tra le singole proprietà fisiche una connessione relativamente semplice, sulla quale spero poter ritornare fra breve.

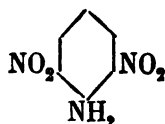
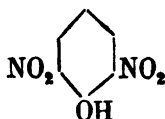
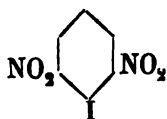
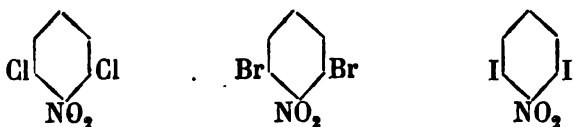
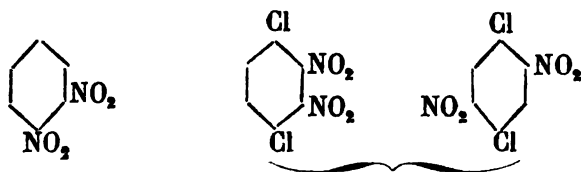
Per tali motivi non tratterò quel'argomento se non di volo; esporrò invece in questo capitolo alcuni altri risultamenti sperimentali, che conducono a delle considerazioni d'un ordine diverso.

Delle regolarità nelle proprietà fisiche dei composti isomeri studiati.

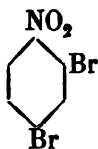
Riservando dunque ad altra occasione la dettagliata esposizione di tali regolarità fisiche, mi limito per ora ad enumerare alcuni fatti che vi si riferiscono.

Osservai che tra nitrocloro-, nitrobromo- e nirojododerivati di costituzione identica esiste generalmente una sorprendente rassomiglianza che si estende su tutte le proprietà fisiche e sul loro comportamento chimico; di più fra corrispondenti cloro-e bromoderivati pare esistere un regolare isomorfismo; ciò che si ripete (non sempre però) fra i composti jodurati e i precedenti.

Principalmente il colore dei composti molte volte costituisce un dato importante per la costituzione dei medesimi; di fatti la tinta di composti di analoga struttura è assai vicina; in modo però che l'intensità sua cresce, passando dai cloro-ai bromo- e jododerivati, ben inteso quando i cristalli siano d'identico spessore. Ciò vale tanto per gli immediati derivati benzinici quanto per i derivati dell'anilina e del fenol, ed i sali di questi ultimi. In special modo poi i composti contenente un gruppo NO_2 verso un atomo di cloro di bromo di jodio, o un gruppo di OH, di NH_2 ecc. nella posizione meta (1,2), hanno una colorazione più carica. Ricordo a tale riguardo i composti: metanitroclorobenzina, metanitrobromobenzina metanitrojodobenzina, metanitrofenol e metanitroanilina. Questa maggiore intensità di tinta si constata anche per quelli triderivati, i quali come la βbinitrojodobenzina, il βbinitrofenol e la βbinitroanilina:

NO_2 [esagono] NO_2 / I NO_2 [esagono] NO_2 / OH NO_2 [esagono] NO_2 / NH_2

contengono due gruppi NO_2 per cadauno verso 1 atomo di jodio (di Cl, di Br o un gruppo OH, NH_2) nella posizione meta 1,2. Quella intensità non stà però se all'incontro 1 gruppo NO_2 verso due atomi di I, di Br ec. trovasi nella stessa posizione meta. Così i composti:

sono completamente incolori, e se opachi perfettamente bianchi. Similmente sono quasi incolori la metabinitrobenzina e la β binitroortobiclorobenzina (pag. 351):

nella qual ultima ognuno dei due gruppi NO_2 trovasi rispetto ad un atomo di cloro nella posizione meta, ed alla quale dietro esperienze sul prodotto di riduzione, pare spetti la prima delle due formule.

Delle nitrobibromobenzine, quella di color più carico è la nitroparabibromobenzina:

NO_2, Br, Br

che raggiunge in intensità di colore quello dello zolfo di Sicilia; segue la nitroortobibromobenzina (pag. 360), e viene indi probabilmente anche la nitrometabibromobenzina:

NO_2, Br, Br

che sinora non si è potuta ottenere perfettamente pura. Le altre nitrobibromobenzine sono o del tutto o quasi incolore.

Anche rispetto all'odore ed alla solubilità hanno luogo delle analogie assai marcate per i cloro-, bromo- e jodo derivati tra essi loro corrispondenti, limitatamente però, chè la solubilità e l'odore aumentano dai jodo- ai bromo- e cloroderivati.

In modo consimile si effettua l'eventuale scambio di un elemento sostituente in analoghi composti di questa natura, a dei posti corrispondenti. Anche a tal riguardo si constata una graduale differenza, inquantochè lo scambio del cloro avviene in modo più facile, in minor tempo e a più bassa temperatura, mentre all' incontro i derivati jodurati richiedono condizioni opposte. Questo fatto già accennato per la binitroclorobenzina, la binitrobromobezina e la binitrojodobenzina (vedi p. 323) si è dimostrato avverarsi come regola generale per tutti i nitro- e solfocomposti; ciò che probabilmente è in relazione alla natura più acida del cloro rispetto al bromo e jodio; acidità che in unione all'azione del gruppo NO_2 ha per conseguenza una più considerevole diminuzione della stabilità, che caratterizza i derivati benzinici.

Per quanto spetta ai punti di ebollizione, appariscono in alcuni casi delle regolarità assai pronunciate che sembra siano di natura relativamente semplice, ove si piglino in considerazione, oltre alla struttura, anche la natura dei gruppi che sostituìscono l'idrogeno. Mentre in molti casi i punti d'ebollizione per corrispondenti 1,4- e 1,3- composti risultano di poca differenza, staccansi spesse volte sensibilmente da questi i punti di ebollizione dei 1,2- derivati, e però possono trovarsi di molto più elevati o più bassi dei corrispondenti 1,4- e 1,3- derivati.

Queste regolarità intendo di trattarle estesamente in una speciale pubblicazione.

A tale scopo ho già in questi ultimi anni nuovamente stabiliti i punti di ebollizione di molte conosciute sostanze aromatiche, e incominciato anche delle esperienze, per rendere indipendenti le determinazioni termometriche (mediante riferimento al termometro ad aria) da un dato termometro.

Finalmente i *punti di fusione,* sembra diano poca speranza di rinvenire delle regole semplice, inquantochè a mo' d' esempio un clorocomposto può avere un più elevato punto di fusione che il corrispondente bromo- e jododerivato. D'altronde non ha luogo in alcuno dei tre seguenti gruppi una progressione aritmetica nell'au-

mento dei punti di fusione dei singoli membri di composti simmetrici, corrispondenti alla tribromobenzina simmetrica:

Tricloro-	benzina	1,3,5
Bromobicloro-	»	»
Bibromocloro-	»	»
Tribromo-	»	»

Nitrobicloro-	benz.	simm.
Nitroclorobromo	»	»
Nitrobibromo-	»	»

Nitrobibromobenz.	simm.
Nitrojodobromobenz.	»
Nitrobijodobenz.	»

Sull'influenza esercitata dalla natura dei gruppi sostituenti nella trasformazione dei composti monosostituiti in bisostituiti.

Giova aggiungere a questo lavoro alcune osservazioni sulla trasformazione dei prodotti monosostituiti in bisostituiti, specialmente rispetto al posto che sotto date condizioni va ad occupare il secondo gruppo di fronte al primo; imperochè le osservazioni che vi si riferiscono guidano ad alcune conseguenze non prive d' interesse, ed alle quali si collegano delle considerazioni d' un altro ordine.

Benchè sin da principio non è mai stato messo in dubbio, che un gruppo già introdotto nella benzina in sostituzione ad un atomo d'idrogeno, debba esercitare una determinata influenza sulla scelta del posto che occuperà un nuovo gruppo entrante,—influenza che si potrebbe dire *orientante*,—con tutto ciò, come è noto, non fu finora possibile di precisarla maggiormente e stabilire delle leggi sempre valevoli, per mezzo delle quali si possa prestabilire il posto, che il nuovo gruppo entrante sarà per prendere rispetto all'esistente.

Notoriamente il Kekulé e il Baeyer basandosi su considerazioni teoriche, emisero a questo riguardo due ipotesi diametralmente opposte; e d'altro canto il Meyer partendo da un numero troppo limitato di più o meno accertati risultati sperimentali e non scevri di osservazioni erronee, dedusse anch' esso una consimile regola. Questi tentativi tutti si dimostrarono successivamente insostenibili, e Meyer anzi ha già ritirato la propria legge

Dopochè oggi per mezzo di questo lavoro è stata determinata numericamente con tutta certezza la struttura di un assai ragguardevole numero di derivati benzinici, o con altre parole, dopochè mediante diretti e concludenti esperienze per moltissimi corpi è stato definitivamente risoluto il problema dell'assoluta determinazione del luogo chimico da me posto nel 1866, diviene ora possibile,—ove si prenda in considerazione la natura dei gruppi o atomi, cioè di quelli nella benzina già contenuti e di quelli entranti nonchè le condizioni della reazione—diviene possibile, dico, di prestabilire con grande probabilità il posto che andrà ad occupare il nuovo gruppo entrando in una benzina sostituita.

Ecco delle regole:

1° Se del cloro, bromo, jodio o dell'acido nitrico agiscono su della cloro-, bromo-, o jodobenzina, su dell'anilina, del fenol o del toluene, in modo da sostituire un solo atomo d'idrogeno nei nominati corpi, generando cioè un derivato bisostituito, formasi *sempre* qual *derivato principale* un derivato appartenente *alla serie* 1,4, e contemporaneamente prende origine come prodotto secondario (in quantità del 14 al 45 per cento dei prodotti) un derivato della serie 1,2 e precisamente formasi di quest'ultimo una quantità, tanto più maggiore quanto più violenta era stata la reazione. (Pel fenol e il toluene risultano contemporaneamente, in condizioni non del tutto note, delle quantità variabili dei composti 1,3).

2° Ove il gruppo già esistente nella benzina è di natura acida, essendo costituito dai residui COOH; NO_2; SO_3H, risulta per l'azione degli stessi agenti (ove non avvenga distruzione e uscita del gruppo esistente) qual derivato principale un corpo appartenente alla serie 1,3, formandosi contemporaneamente dei derivati della serie 1,2, e qualche volta anche della 1,4.

3° Se sui sopra nominati composti; clorobenzina ecc. agisce invece dell'acido solforico, si avrà come prodotto principale un composto della serie 1,3, assieme a quantità variabili, qualche volta minime di derivati 1,2.

4° Introducendo del cloro, del bromo, del jodio o il gruppo NO_2 in modo diretto e sino a saturazione nei derivati del fenol, e dell'anilina, si sostituiscono gli atomi d'idrogeno esistenti ai due posti 2 e 6 (vicini al gruppo NH_2 o OH ammessi al posto 1) e al posto 4 (diametralmente opposto ai

nominati gruppi); dimodochè il prodotto finale è costituito da un derivato trisostituito del fenol o dell'anilina, ove non si siano impiegati dei derivati di sostituzione di queste due sostanze contenenti già ai posti 3 e 5, o in uno, o in tutti e due in luogo dell' idrogeno un gruppo o elemento sostituente.

5° Qualora s' introduca in una delle toluidine sino a saturazione del cloro, del bromo, del jodio o il gruppo NO_2, è il residuo NH_2 (ammesso al posto 1) e non il gruppo CH_3, che determina la posizione del nuovo elemento entrante, inquantochè questo va a sostituire i tre atomi d'idrogeno 2,6 e 4, e causa la formazione d'una toluidina trisostituita, ove tuttavolta ad una degli or detti posti 2,4,6 *non* trovisi diggià il gruppo metilico che renderebbe impossibile l'ingresso al suo posto dell'elemento sostituente.

I fatti che riguardano la formazione dei biderivati sono riassunti nella seguente tabella, in cui i prodotti principali restano indicati con carattere grosso. Pel resto la tabella si spiega da se stessa.

ATOMO O GRUPPO ESISTENTE al posto 1	SERIE A CUI APPARTIENE IL DERIVATO RISULTANTE PER L'ENTRATA DI				
	Cl	Br	I	NO_2	SO_3H
Cl	1,4 probabil. 1,2	1,4 1,2	1,4	1,4 1,2	1,3
Br	esce il bromo	1,4 1,2	?	1,4 1,2	1,3
I	il jodio esce	il jodio eesc	1,3	1,4 1,2	1,3
OH	1,4 1,2	1,4 1,2 1,3 (1)	1,4 1,2 1,3 (3)	1,4 1,2 (4)	1,4 o 1,3? (6) 1,2
NH_2	1,4 (2)	1,4	1,4	1,4 1,2	1,4?
CH_3	1,4	1,4 1,2 1,3	?	1,4 1,2 1,3 (5)	1,4 1,2
NO_2	Avviene scomposizione	Avviene scomposiz.	Il gruppo NO_2 esce.	1,3 1,2 1,4	1,2?
SO_3H	?	?	?	?	1,3
COOH	1,3	1,3	1,3	1,3 1,2	1,3

(1) Vedi pag. 387 e 389.

(2) Nell'azione del cloro e del bromo sulla acetanilide non formasi metacomposto, probabilmente perchè in istato nascente si trasforma nel bibromoderivato.

(3) Hlasiwetz.

(4) La quantità dei 2 mononitroderivati varia colla temperatura; nella stagione fredda formasi di preferenza il composto 1,4 nell'estate all'incontro quello 1,2.

(5) Nell'ossidazione del jodotoluene (con cromato di potassa e acido solforico) risultante dalla *pseudotoluidina di Rosenstiehl* formasi l'acido jodobenzoico della serie 1,3. La mia toluidina sintetica non fu da me in tal riguardo ancor studiata.

(6) La costituzione dell'acido parafenolsolforico di Kekulé non mi pare ancor provata; e nello stesso modo credo incerta la struttura dell'ac. solfanilico. Quest'ultimo se allo stato di sale potassico viene distillato con KCy, fornisce un amidobenzonitrile, che coll'ac. cloridrico non si saponifica scomponendosi invece con formazione di CO_2 e anilina.

Di questa *influenza orientante* del gruppo già introdotto nella benzina sul posto dell'entrante atomo o gruppo si può ora determinare il *valore* per una data sostanza e per date condizioni. È evidente, che se si ricercano le quantità dei derivati 1,4; 1,3 e 1,2, che in un dato caso effettivamente si formano, e si confrontano con quelle che dovrebbero invece risultare ove tale influenza non esistesse, si riesce a misurare, al meno in modo relativo, quell'influenza esistente.

Facilmente si vede, che senza la detta influenza orientante, nella diretta trasformazione d'un derivato monosostituito in uno bisostituito, da 5 mol. del primo composto dovrebbero formarsi del secondo:

2	mol. del derivato	1,2
2	»	1,3
1	»	1,4

E per vero, contenendo una massa ponderabile un grandissimo, per non dire un infinito numero di molecole, secondo la legge dei grandi numeri, il nuovo gruppo entrante, senza la detta influenza, andrà ad occupare tante volte il posto 2, quanto il 3, il 4, il 5 ed il 6, e dovrebbero perciò generarsi:

n	molecole	1,2
n	»	1,3
n	»	1,4
n	»	1,5
n	«	1,6;

e siccome inoltre i composti 1,2 sono identici a quelli 1,6, e quelli 1,3 agli 1,5 (come sperimentalmente ho provato nel corso di questo lavoro); ed essendo finalmente tutti questi composti fra loro isomeri e perciò di ugual peso molecolare, devono necessariamente risultare:

	20	per cento del prodotto finale,	di composto	1,4
	40	»	»	1,3
e	40	»	»	1,2.

Confrontando ora questi numeri colle quantità effettivamente

risultanti in date condizioni, si giungerà a determinare, al meno in modo relativo, il valore o l'intensità dell' influenza orientante per quelle condizioni.

Se per esem pio l'acido nitrico di 1,54 p. s., agendo ad una data temperatura e in date quantità sulla monobromobenzina pura e asciutta, dà origine a circa:

33 p. c. (del prodotto finale) di composti 1,2
67 » 1,4
0 » 1,3,

ne consegue che la forza esercitata dall'atomo di bromo nel senso di portare il gruppo NO_2 al posto 4, e *quattro* volte quella, che viene messa in giuoco onde produrre la formazione d'un composto 1,2; mentre lo stesso atomo di bromo esercita rispetto alla sostituibilità del posto 3 un'azione contraria e impedisce direttamente la formazione del composto 1,3, il quale senza l'ifluenza del bromo dovrebbe costituire il 40 per 100 del prodotto finale.

Trasformando l'acetanilide (col processo descritto a p. 318) in nitroaniline, risultano in modo assai costante da 100 grammi di acetanilide:

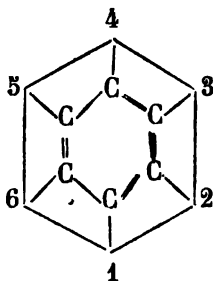
14 a 16 gr. di meta- (1,2) nitroanilina
69 gr. circa di orto- (1,4) nitroanilina;

mentre, tolta quell' influenza orientante, le quantità di meta- e ortonitroanilina dovrebbe trovarsi nel rapporto di 2 ad 1 invece del constatato di 1 a 5, il che dimostra che tale influenza dell'atomo di bromo sul posto da occuparsi mediante l'entrante gruppo NO_2, è dieci volte più forte nel senso di produrre la sostituibililità del posto 4, che non lo è per quella del posto 2; lasciando fuori di considerazione il fatto, che non si forma un composto 1,3.

A queste considerazioni, parmi, non si possa negare un certo interesse teorico, e credo essere ora cosa di somma importanza stabilire le condizioni nelle quali varia il rapporto fra le quantità degli isomeri formantesi, e ritrovare specialmente quelle circostanze nelle quali l' uno o l' altro diventa prodotto unico o sparisce del tutto, inquantochè da tali fatti potrebbero eventualmente risul-

tare delle conseguenze d'un ordine affatto nuovo sull'essenza delle reazioni chimiche.

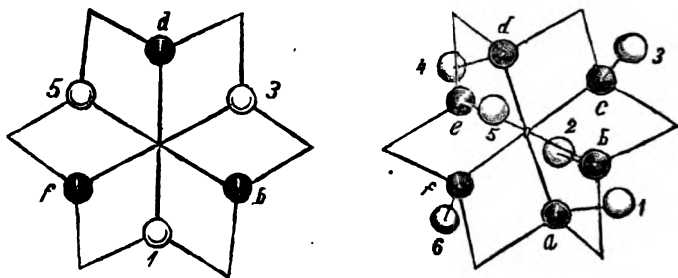
Sulla dipendenza fra l'azione del gruppo NO_2, *che favorisce la sostituibilità del cloro, bromo, iodio ecc., e la posizione relativa dello stesso gruppo* NO_2.

Quale ulteriore risultato si ha, che l'azione « *rilassante* » (dissolvente la stabilita; « der lockernde Einfluss » in ted.) del gruppo NO_2 che facilita l' uscita ossia la sostituibilità del cloro (e del Br, I, NH_2, OH, OCH_3 ecc.) si limita (nei derivati bil e trisostituiti almeno) a quelli atomi alogeni ecc., che verso questo gruppo NO_2 trovansi nelle posizioni 1,2 (pari a 1,6) e 1,4; e non si estende punto a quelli che si trovano verso lo stesso gruppo nella posizione 1,3 (o 1,5). Questo fatto si dura fatica a comprenderlo, e trova difficile spiegazione, volendo stare allo schema originario di Kekulé:

In fatti se anche questo schema lascia al momento irresoluto, se quella citata influenza snervante d'un gruppo NO_2 (che si tròva al posto 1) si eserciti con maggior intensità sopra un atomo (di cloro, bromo ecc.) situato al posto 2 (pari a 6) e con minore su un un atomo situato al posto 4, o se forse abbia invece luogo il caso opposto, è in ogni modo da attendersi con certezza, che la forza rilassante esercita dallo stesso gruppo NO_2 (al posto 1) sopra un atomo, situato al posto 3 (pari al 5), deve in quanto alla sua inintensità, stare necessariamente tramezzo a quella esercitata sul posto 2 (e sul 6) e quella esercitata sul posto 4. Imperochè secondo lo schema di Kekulé esiste pei posti 2,3,4 tra di loro una differenza soltanto riguardo alle rispettive loro distanze dal posto 1,

mentrechè tutto il resto è identico; e in quanto a quella differente distanza dal posto 1, il posto 3 trovasi indubbiamente tra i posti 2 e 4.

Questo fatto si presenta sotto tutt'altro aspetto, se si prende per base delle considerazioni la formula grafica della benzina da me stabilita sei anni or sono (1), la quale si avvicina d'assai, sotto più aspetti, allo schema dato da Claus (2), accettato da Ladenburg (3) ed altri, e che vi si identifica in una delle sue projezioni.

Siccome questo mio modo di vedere intorno alla struttura della benzina non è mai stato pubblicato in un giornale puramente chimico, nè ricordato nel « *Jahresbericht* », e perciò pare essere rimasto quasi sconosciuto, e in tutti i casi non venne preso in considerazione da coloro che trattarono in seguito questo argomento, così mi sembra opportuno, di ripeterlo qui in sunto. E ciò tanto più inquantochè non solo sin ad oggi non si ebbe a registrare nulla di contradittorio, ma anzi possono essere citati non pochi fatti che trovano con esso più semplice spiegazione di quella che può essere data dalle altre formole.

Questa mia ipotesi sulla costituzione della benzina, si trova rappresentata dalle figure seguenti:

e ammette come quelle discusse da Claus e Ladenburg ogni atomo di carbonio in *connessione diretta* con *tre altri* atomi di carbonio, spiegando così la grande stabilità della benzina e dei suoi derivati.

(1) Giorn. d. Sc. nat. ed econ. V, p. 241. Palermo 1869. Ove sono discusse anc r degli altri fatti i quali rendono insostenibile la formola di Kekulé.

(2) *Theoretische Betrachtungen u. deren Anwendung zur Systematik*, Freiburg 186) pag. 208 e seg.

(3) *Berichte der Chem. Gesellsch.*, Berlin 1869, p. 140, 272.

Questa disposizione che si comprende dalle due figure, supone che i dodici atomi si trovino in quatro piani paralleli fra loro; in ciascuno dei piani estremi si trovano tre atomi d'idrogeno 1,3,5 e 2,4,6; ed in ciascun dei piani medii tre atomi di carbonio, *a, c, e* e *b, d, f*. Essa offre la maggior simmetria possibile, conduce ad una eguaglianza assoluta dei sei posti d'idrogeno ed a tre casi d'isomeria pei composti bisostituiti; ma richiede, per ispiegare la formazione dei prodotti d'addizione (1), che si aggiunga l'ipotesi che due atomi di carbonio riuniti fra loro in modo diretto con una *sola valenza* di ognuno, possano venir separati sotto l' influenza del bromo ecc., se sono inoltre legati per mezzo di altri quattro atomi di carbonio.

Secondo questo modo di vedere intorno alla costituzione della benzina il comportamento *tanto disuguale* tra i composti 1,3 (pari ai 1,5) da un lato e le sostanze 1,2 (ident. colle 1,6) e le 1,4 dall'altro, non solo facilmente si capisce, ma anzi poteva forse essere preveduto.

Giusto questa formola grafica, gli atomi di carbonio che saturano gli atomi d'idrogeno 4,2 e 6 *sono* DIRETTAMENTE *legati* coll'atomo di carbonio che porta l'atomo d'idrogeno 1; mentre quest'ultimo atomo di carbonio NON *ha alcuna connessione diretta* coi due rimanenti atomi di carbonio che saturano gli atomi d'idrogeno 3 e 5, ma vi è soltanto indirettamente concatenato. Inoltre i posti 1,3,5 stanno da un lato della molecola, e quelli 2,4,6 trovansi sul lato opposto. In ogni modo il primo fatto costituisce già per sè una differenza fondamentale tra i posti d'idrogeno 2,6,4 da un canto, e quelli 3 e 5 dall'altro; sempre in relazione al posto 1.

È di certo facile a comprendersi, che il gruppo NO_2 esercita una maggiore inflluenza sugli atomi di cloro, bromo ecc. qualora i rispettivi atomi di carbonio (e cioè quello saturante il gruppo NO_2 e quello contenente l'elemento alogeno (o il gruppo OH ecc.) siano tra loro direttamente connesse. E d'altra parte quindi non può recare meraviglia, che quell'influenza *si faccia assai più debole*, e forse apparisca appena sensibile, se i corrispondenti atomi di carboni *non* stiano tra loro in diretta connessione, ma si trovino concatenati soltanto per effetto degli altri, anche ove del resto stessero tra loro più vicini che nel precedente caso.

È evidentemente la medesima causa or ora discussa, che anche nella trasformazione dei derivati monosostituiti in composti bisostituiti conduce nella grande maggioranza dei casi alla prevalente

formazione dei derivati delle serie 1,4 e 1,2, mentre la generazione dei prodotti 1,3 non avviene mai in modo diretto , se non coll'intervento degli agenti più energici e di natura molto acida; o almeno richiede che la somma dell'acidità del gruppo esistente e dell'entrante deve avere un valore maggiore di quello necessario nella formazione degli altri derivati.

Azione dell'acido jodidrico sull'acido santonico.

Ricerche di S. CANNIZZARO e D. AMATO

Notizia preliminare comunicata dal Prof. Cannizzaro

Dopo le prime ricerche sulla santonina fatte da me in compagnia del prof. Sestini , il cui principale risultato fu la scoverta dell'acido santonico (1), io ed il Sestini ci abbiamo diviso il largo camqo di investigazioni che ci si era aperto, per coltivarne ciascuno una parte.

Il prof. Sestini studia l'azione del cloruro di acetile sull' acido santonico, e la costituzione della fotosantonina e di altri derivati analoghi, che egli pare abbia già ottenuto.

Io in compagnia dei preparatori dell' Istituto vo studiando da un lato l' azione dell' acido jodidrico , del joduro e dei cloruri di fosforo sull'acido santonico, e dall'altro lato vari prodotti naturali come l'essenza di patchouli e quella di cubebe, i quali contengono 15 atomi di carbonio quanto la santonina e l'acido santonico.

(1) Dopo essersi pubblicate nella *Gazzetta Chimica* 1873 p. 241 e nel Berichte der Deutschen Chem. Gesell. zu Berlin 1873 p. 1201) le nostre ricerche sulla santonina, il sig. Blomstrand di Lund diede la notizia che l'acido santonico era stato descritto sin dal 1863 in un giornale scandinavo da Hvoslef di Cristiania ed era però rimasto ignorato a tutti i chimici di Europa. Io non ho potuto ancora procurarmi la memoria di Hvoslef, ma non dubito di ciò che è affermato dal sig. Blomstrand. Debbo però dolermi insieme ai chimici tutti che il signor Hvoslef non siasi mai risoluto a far conoscere i risultati delle sue esperienze fuori della Scandinavia , nè siasi mai curato che i più dotti e diligenti scrittori di chimica le ignorassero del tutto. Quanto lavoro avrebbe risparmiato a me ed al Sestini il sig. Hvoslef se si fosse dato pensiero di far giungere fuori della Scandinavia notizia delle sue esperienze , e come avrebbe accelerato le ulteriori ricerche nostre e di altri chimici sulla costituzione della santonina!

Forse a quest'ora lo studio dei composti a 15 atomi di carbonio sarebbe almeno al punto a cui è lo studio dei composti a 10 atomi.

Darò per ora un cenno dei risultati sinora ottenuti da me e dal preparatore Amato nell'azione dell'acido jodidrico sull'acido santonico.

La prima idea che si presenta al pensiero considerando essere l'acido santonico monobasico ed avere la formola $C_{15}H_{20}O_4$, è che esso contenga un carbossile COOH, e due ossidrili alcoolici, cioè che possa rappresentarsi così:

$$\begin{array}{l} C_{14}H_{17}(OH)_2 \\ | \\ COOH \end{array} .$$

Ciò fa anche credere che per l'azione dell' acido jodidrico ben limitata debba l'acido santonico dare un acido

$$\begin{array}{l} C_{14}H_{19} \\ | \\ COOH \end{array} .$$

Per verificare questa semplice supposizione noi ci ponemmo a trattare l'acido santonico in diversi modi ed in diverse circostanze coll'acido jodidrico.

Si scaldò in tubi chiusi prima a 100°, poi a 120° ed a 150°, acido jodidrico con acido santonico, aperti i tubi si aggiunse acqua e si fece distillare colla corrente di vapor d'acqua la materia oleosa formatasi; nel liquido non distillato eravi una materia resinosa bruna, e separata questa e svaporato il liquido acido a b. m. non rimase alcun residuo.

Si scaldò l'acido santonico con acido jodidrico (bollente a 127°) in apparecchio a ricadere, per più giorni, facendo distillare di tempo in tempo in corrente di vapor di acqua la materia oleosa formatasi.

Si ripetè il medesimo trattamento più volte in una atmosfera di idrogeno, altre volte in una lenta corrente di idrogeno solforato, sempre con risultati simili, cioè colla formazione di una materia oleosa che distilla col vapor d'acqua, e di una quantità variabile di materia resinosa bruna; nel liquido restante non rimaneva disciolta alcuna materia organica.

Si fece reagire in apparecchio a ricadere acido santonico con acido jodidrico bollente a 127° e fosforo rosso; variando le quantità di acido santonico impiegate, si ottenne sempre una materia oleosa simile a quella ottenuta nelle operazioni precedenti, e quando si impiegò un eccesso di acido santonico la metasantonina, che descriveremo più sotto ed altre materie che studieremo. Ma ciò che importa di notare è che non si ottenne mai altra materia acida che la porzione di acido santonico che restò inalterato, e che la metasantonina e le altre materie non cominciarono a formarsi, se non dopo che si era formata una notevole quantità di ma-

teria oleosa e nel liquido si era disciolta una certa quantità di fosforo per l'azione del jodio reso libero nella reazione dell' acido jodidrico sopra una porzione di acido santonico.

Con tutte queste prove ed altre che ometto di descrivere, noi non potemmo dunque ottenere alcun acido per la riduzione dell'acido santonico, ed acquistammo il convincimento che per l' azione dell'acido jodidrico si forma direttamente la materia oleosa senza alcun prodotto intermedio, che questa materia oleosa è sempre simile e che il variare delle circostanze non fa che rendere la reazione più o meno celere.

La materia oleosa è un miscuglio di uno o più idrocarburi e di un joduro.

Difficilissima riesce la separazione dell' idrocarburo dal joduro, e sopratutto la depurazione di quest' ultimo stante che si scompone colla distillazione.

Abbiamo distillato la sostanza oleosa sotto la pressione eguale ad una colonna di 5 millimetri di mercurio, ed abbiamo raccolto per idrocarburo ciò che passa tra 110° e 112°, e per joduro ciò che passa tra 143° e 145°. Questo joduro più pesante dell' acqua appena colorato ha dato i seguenti risultati nella determinazione del jodio col metodo di Carius.

Sostanza gr.0,5935 diedero gr.0,4131 di joduro di argento, cioè 37,607 % di jodio.

La formula $C_{15}H_{25}I$ che io credo la più probabile richiederebbe 38,11 % di jodio.

Questo joduro bollito sotto la pressione atmosferica si scompone sviluppando acido jodidrico, e dando alla fine un idrocarburo che dovrebbe essere $C_{15}H_{24}$.

Riguardo all'idrocarburo abbiamo distillato due volte sul sodio sotto la pressione atmosferica la porzione di olio che, sotto la pressione di 5 millimetri, bolliva tra 110° e 112°. Non trovammo un punto di ebollizione fisso e dovettimo raccogliere in quattro porzioni ciò che distillò tra 235° e 245°.

La parte bollente tra 237° e 239° ha dato all' analisi elementare i seguenti risultati:

	I	II	III
Sostanza	gr.0,2324	gr.0,3129	gr.0,3056
Acqua	0,2688	0,3509	0,3458
Acido carbonico	0,7478	1,0017	0,9757

I quali danno per composizione centesimale:

	I	II	III
Carbonio	87,75	87,31	87,080
Idrogeno	12,75	12,45	12,567

La porzione distillata tra 242° e 245° diedo all' analisi i seguenti risultati concordanti coi precedenti:

	I	II
Sostanza	gr.0,2490	gr.0,2975
Acqua	0,2802	0,3375
Acido carbonico	0,7968	0,9535

cioè:

	I	II
Carbonio	87,437	87,41
Idrogeno	12,502	12,26

La porzione bollente tra 235° e 237° diede i risultati seguenti:

Sostanza	gr.0,2397
Acqua	0,2742
Acido carbonico	0,7684

cioè:

Carbonio	87,43
Idrogeno	12,707

Tutte queste varie porzioni hanno dunque una eguale composizione che si avvicina assai alla formola $C_{15}H_{26}$, che io credo la più probabile:

Difatti

C_{15}	87,37
H_{26}	12,62
	100,00

Di una porzione di questo idrocarburo è stata determinata la densità del vapore col metodo Dumas. Ecco i risultati:

Peso del pallone pieno d'aria alla temperatura di 16°,6 e pressione mm.756,42.	gr.48,6303
Pressione del vapore corretto	mm.756,42.
Temperatura del vapore	297°,4
Peso del pallone pieno di vapore	gr.49,6346
Capacità del pallone	cc.297,63
Densità riferita all'aria 1	7,43.

La formola $C_{15}H_{26}$ richiederebbe la densità di vapore 7,14.

L'accordo tra la densità ottenuta e quella teoretica si può considerare come sufficiente, se si considera l'elevato punto di ebollizione della sostanza, ed il fatto che il liquido che si ottenne dalla condensazione del suo vapore era sufficientemente colorato.

Una altra porzione di questo idrocarburo raccolto nella distillazione della materia oleosa, sotto la pressione atmosferica, tra 249° e 252°, distillata più volte sul sodio bolliva tra 242° e 249°, ed avea dato all'analisi i seguenti risultati:

	Porzione bollente tra 245° e 249		*Porzione bollente* 242-244°
	I	II	III
Sostanza	gr.0,297	gr.0,267	gr0,2771
Acqua	0,3254	0,2925	0,3114
Acido carbonico	0,9575	0,8594	0,8882

cioè la composizione centesimale:

	I	II	III
Carbonio	87,91	87,78	87,477
Idrogeno	12,17	12,17	12,48

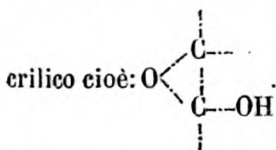
La determinazione della densità del vapore col metodo Dumas diede i seguenti risultati:

Differenza tra il peso del pallone pieno di aria(t=11,2 P=759mm.) ed il peso del pallone pieno di vapore	gr.0,4456.
Capacità del pallone a 11°,2	cc.133
Peso del vapore	gr.0,6105.
Temperatura del vapore corretta	286°
Pressione	mm.759
Densità (aria=1)	7,2.

Considerando le densità di vapore trovate, i punti di ebollizione e la composizione elementare dell' idrocarburo da noi esaminato, siamo stati condotti a conchiudere che esso sia per la massima parte $C_{15}H_{26}$. Il difetto di un punto di ebollizione fisso (difetto frequente negli idrocarburi a 15 atomi di carbonio sinora studiati) potrebbe provenire dalla presenza di piccole quantità di uno o più idrocarburi. L'esistenza di una piccola quantità di $C_{15}H_{24}$ proveniente dalla scomposizione del joduro $C_{15}H_{25}I$ è assai probabile, e si accorderebbe coi risultati dell'analisi elementare. È anche possibile che siavi una piccola quantità di un idrocarburo a 14 atomi di carbonio o meno, poichè in un periodo della reazione dell'acido jodidrico e fosforo sull'acido santonico si osservò sviluppo di acido carbonico.

Noi porremo ogni diligenza a chiarire collo studio dei derivati la formula e la costituzione dell'idrocarburo e del joduro ai quali coi dati di cui sinora disponiamo, abbiamo assegnato le formule $C_{15}H_{26}$ e $C_{15}H_{25}I$.

Non è mestieri di lungo discorso per dimostrare l' importanza di questo fatto, cioè che l'acido santonico per l' azione dell' acido jodidrico salta ad un idrocarburo e ad un joduro contenente lo stesso numero di atomi di carbonio. Questo fatto farebbe già dubitare dell'esistenza del carbossile nella molecola dell' acido santonico, e sugerisce l'idea che quell'atomo di carbonio a cui è attaccato l'ossidrile acido sia in uno stato simile a quello che Wislicenus attribuì al carbonio portante l'ossidrile acido nell'acido idra-

crilico cioè:
```
         |
       ,C---
  O <   |
       `C---OH
         |
```

Noi procureremo di risolvere coll'esperienza il quesito se l'idro carburo prodotto immediatamente sia $C_{15}H_{24}$ che combinandosi con l'acido jodidrico diviene $C_{15}H_{25}I$, il quale si trasforma in parte in $C_{15}H_{26}$, o se invece sia $C_{15}H_{25}I$ il primo e diretto prodotto dell'azione dell'acido jodidrico sull'acido santonico.

In questo secondo caso si dovrebbe conchiudere che l'acido santonico non contiene che il solo ossidrile acido, e che gli altri tre atomi di ossigeno sono in condizione da essere sostituiti da sei atomi d'idrogeno.

E se inoltre sarà dimostrato essere, come pare, $C_{15}H_{25}I$ il joduro

di un alcool secondario, ciò confermerà che l'acido santonico non contiene il carbossile COOH che per la sostituzione di H_2 ad O dovrebbe dare CH_2I.

Altre conclusioni sarebbero tirate ove fosse dimostrato essere l'idrocarburo $C_{15}H_{24}$ il diretto prodotto dell'azione dell'acido jodidrico sull'acido santonico.

Ho voluto accennare queste cose per fare intendere perchè noi ci fermeremo lungo tempo nello studio diligente dell' azione dell'acido jodidrico sul santonico.

Sulla metasantonina;

di S. CANNIZZARO ed AMATO

Abbiamo fatto bollire per due giornate in un pallone connesso ad un apparecchio a ricadere, gr.315 di acido santonico, gr.755 di soluzione acquosa di acido jodidrico (bollente a 127°) con fosforo rosso; abbiamo poi staccato il pallone, aggiunto acqua e fatta distillare la materia oleosa formatasi riconducendo l' acido jodidrico alla concentrazione primitiva; riconnesso il pallone coll'apparecchio a ricadere si è fatto nuovamente bollire ripetendo il medesimo trattamento or ora descritto e ciò per altre tre volte. Dopochè parve non essersi formata nuova quantità di materia oleosa, si aggiunse acqua al liquido acido del pallone, si filtrò per separarne il fosforo insieme alle materie che vi aderiscono, e si pose a distillare il liquido filtrato sino a ridurlo a meno di un quarto del volume che aveva l'acido jodidrico impiegato sul principio.

Il residuo si allungò nuovamente con acqua e si neutralizzò scaldandolo con soluzione concentrata di carbonato sodico. Si separò allora una materia solida, discretamente scolorata, di apparenza cristallina, *la metasantonina,* la quale era evidentemente sciolta nella soluzione acida e divenne pochissimo solubile nella soluzione formatasi di joduro, fosfato e carbonato sodico. Da questa soluzione, agitando con etere, si estrasse la piccola quantità di metasantonina che vi era rimasta disciolta.

La metasantonina, separata nel modo sopra descritto, si fece cristallizzare più volte dall'alcool per raffreddamento, sinchè si ottenne col punto di fusione costante di 160°,5.

Non si altera affatto per l'azione dell'aria e della luce.

Cristallizza in aghi o prismi, di cui più tardi mi propongo far fare la determinazione cristallografica; fonde tra 160° e 160°,5; distilla, sotto la pressione eguale a 10 milimetri di mercurio, tra 238° e 240°.

Abbastanza solubile nell' acqua a caldo, pochissimo nell' acqua fredda. Molto solubile nell'etere e nell'alcool, solubilissima nella soluzione acquosa acida che si forma per l'azione dell'acqua sul joduro di fosforo.

La soluzione di potassa non vi ha alcuna azione.

Ha la composizione elementare, e probabilmente la medesima formola grezza $C_{15}H_{18}O_3$ della santonina, da cui però differisce pei caratteri fisici e chimici. Noi perciò l'abbiamo chiamato *metasantonina.*

Ha dato all'analisi i risultati seguenti:

	I	II
Sostanza	gr.0,2729	gr.0,2965
Acqua	0,1880	0,1997
Acido carbonico	0,7365	0,7981

Da cui si deduce la composizione centisimale:

Carbonio	73,590	73,402	C_{15}	73,177
Idrogeno	7,654	7,484	H_{18}	7,317
			O_3	19,506
				100,000

La metasantonina estratta nel modo sopradescritto, prima di essere cristallizzata più volte nell'alcool, è mischiata ad altra sostanza che ne abbassa il punto di fusione. Questa sostanza pare più ricca di carbonio. Difatti una porzione di metasantonina, che non era stata sufficientemente depurata fondeva a 155° e diede all' analisi 74,281 di carbonio in luogo di 73,177.

Noi faremo tutti gli sforzi per isolare questa seconda sostanza che si separa insieme alla metasantonina, ed un'altra per lo meno che resta aderente al fosforo.

Noi abbiamo fatto molte prove per ben definire le circostanze nelle quali l'acido santonico si trasforma in metasantonina, ed abbiamo potuto soltanto scoprire che nel trattamento sopra descritto dell'a-

cido santonico con acido jodidrico e fosforo, la metasantonina non si forma che verso la fine, dopo che si è formata la più grande quantità di materia oleosa, e si è disciolta una notevole quantità di fosforo.

Istituto chimico dell'Università di Roma.

Determinazione quantitativa del gruppo atomico C_2H_3O contenuto nei prodotti acetilsostituiti;

di FAUSTO SESTINI

Per determinare la quantità di acetile, che trovasi in un derivato ottenuto per sostituzione del gruppo atomico C_2H_3O ad un altro gruppo equivalente, abbiamo da seguire un metodo ingegnoso e molto comodo prescritto dal chiarissimo prof. Ugo Schiff. Una determinata quantità del derivato acetilico si pone entro un recipiente opportunamente disposto con un volume misurato di soluzione normale di soda caustica e si scalda a 100° per qualche ora: nel liquido freddo si affonde, un volume di soluzione normale di acido solforico perfettamente eguale a quello della soluzione alcalina adoperata; indi si filtra, si lava bene il recipiente ed il filtro, e con la soluzione di soda si valuta la quantità di acido acetico prodottosi per la reazione dell'acido acetico con l'alcali.

Questo metodo dà ottimi risultamenti allorquando per l'azione dell'alcali caustico sul prodotto sostituito non si produce che acido acetico ed un corpo assolutamente incapace di reagire a modo degli acidi liberi.

Nello studiare i prodotti che prendono origine dalla santonina e dall'acido santonico per mezzo del cloruro d'acetile, mi è accaduto d'imbattermi, come aveva già preveduto, nel caso della formazione di due acidi, anzi che di un solo. Con i derivati acetitilici dell'acido santonico, per l'azione della soda caustica si riproduce acido acetico ed acido santonico; il quale ultimo rimane in parte disciolto nel liquido, e poi intieramente si discioglie nell'acqua che si adopera per lavare il filtro, aumentando l'acidit totale.

Anche in così fatto, ed in consimili casi il metodo del prof. Ug Schiff può recare utili servigi, purchè si adotti una semplicissim

modificazione. Occorre, cioè, valutare di quanto può aumentare l'acidità per opera del prodotto formatosi insieme con l'acido acetico, e detrarre dall' acidità totale trovata, la parte spettante al prodotto medesimo.

Prima di tutto io dovette cercare come si comportasse l' acido santonico con la soluzione normale di soda caustica. Presi a tal uopo gr.0,500 di acido santonico e lo feci reagire con la soda normale procedendo come se fosse un derivato acetilico, e n' ebbi i seguenti effetti.

	Esperienza 1ª	Esperienza 2ª
Acido santonico	gr.0,500	gr.0,500
Soluzione normale di soda caustica ($NaHO/_3$ litro)	cc.40,000	cc.40,000
Soluzione normale di acido solforico ($^1/_2 H_2SO_4/_3$ litro)	cc.40,000	40,000
Soluzione normale di soda occorsa per neutralizzare il liquido	2,05	1,90

Feci, poi, una terza esperienza sciogliendo gr.0,500 di acido santonico in cc.40 di soda normale senza scaldare il liquido; aggiunsi cc.40 di soluzione normale acida, filtrai, lavai; indi titolai l'acidità del liquido con soluzione normale alcalina; della quale occorsero cc.2,00.

1ª esp. cc.2,05
2ª » 1,90 } media = cc.1,983.
3ª » 2,00

Non essendo possibile con i comuni provini volumetrici (*burettes*) misurare con sicurezza che fino a $^5/_{100}$ di cc., la media cc.1,983 fu da me valutato come cc.2,00.

Il volume di soda normale corrispondente a gr.0,500 di acido santonico, calcolato secondo le formole NaHO e $C_{15}H_{20}O_4$, sarebbe cc.1,894: la media trovata, invece, fu 1,983.

La differenza in più dipende molto probabilmente da qualche prodotto acido più energico dell'acido santonico, che si produce per l'azione degli alcali caustici sopra l'acido santonico stesso.

Riporterò ora, a mo' di esempio, due determinazioni fatte con l'acido monoacetilsantonico, che sto studiando.

	Esperienza 1ª	Esperienza 2ª
Acido monoacetilsantonico $C_{15}H_{19}[C_2H_3O]O_4$ adoperato	gr.0,630	gr.0,710
Soluzione normale di soda caustica (NaHO) per 1000cc.)	cc.40,00	cc.40,00
Soluzionenormaleacida ($^1/_2 H_2SO_4$ p. 1000cc.)	cc.40,00	cc.40,00
Acido santonico rigenerato (stabilito col calcolo)	gr.0,543	gr.0,612
Soluzione normale di soda caustica adoperata per neutralizzare il liquido	cc.4,35	cc.4,90
Soluzione normale di soda caustica da detrarsi per l' acido santonico rigenerato	cc.2,20	cc.2,45
Soluzione normale di soda spettante all'acido acetico	cc.2,15	cc.2,45
C_2H_3O trovato	14,68%	14,85%
C_2H_3O calcolato	14,05 %	

Per acquistare la massima precisione e certezza possibile conviene porre a reagire con la soluzione alcalina una discreta quantità di prodotto acetilico; introdurre in una storta il liquido alcalino, trattarlo con acido fosforico a norma del metodo proposto da Kissel per la determinazione dell'acido acetico nei vini (1), e distillare.

Titolando, in ultimo, il liquido distillato con soluzione di barite, si potrà conoscere la quantità precisa dell' acido volatile distillato, e facendo l'analisi del sale baritico si potrà accertarsi ancora se l'acido volatile era veramente acido acetico.

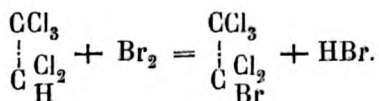
Dal Laboratorio Chimico della stazione Agraria di Roma

(1) Zeitschrift für Analytische Chemie von C. R. Fresenius B. 8, f. 416.

Sull'azione del bromo sul cloral anidro

di A. OGLIALORO

Alcuni anni or sono il prof. E Paternò (1) facendo agire il bromo sul dimetile pentaclorurato, preparato trattando il cloral col percloruro di fosforo, otteneva il clorobromuro $\overset{CCl_3}{\underset{}{|}} C\begin{smallmatrix}Cl\\Br_2\end{smallmatrix}$, invece di quest' altro $\overset{CCl_3}{|} C\begin{smallmatrix}Cl_2\\Br\end{smallmatrix}$, che si sarebbe dovuto formare per l' equazione:

$$\begin{matrix}CCl_3\\|\\C\begin{smallmatrix}Cl_2\\H\end{smallmatrix}\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}CCl_3\\|\\C\begin{smallmatrix}Cl_2\\Br\end{smallmatrix}\end{matrix} + HBr.$$

Come il prof. Paternò faceva notare, è l'acido bromidrico formatosi per l'azione del bromo sul dimetile clorato che, trasformandosi in acido cloridrico, sostituisce uno dei due atomi di cloro, che stanno al posto dell'atomo di ossigeno del cloral.

Partendo da queste considerazioni ho pensato che avrei forse potuto preparare il secondo composto, cioè il $\overset{CCl_3}{|} C\begin{smallmatrix}Cl_2\\Br\end{smallmatrix}$, od anche un clorobromuro della costituzione $\begin{matrix}CCl_3\\|\\CBr_3\end{matrix}$, trattando prima il cloral col bromo, facendo poi agire il pentacloruro od il clorobromuro di fosforo sul composto $\overset{CCl_3}{|} C\begin{smallmatrix}Br\\O\end{smallmatrix}$, che secondo tutte le probabilità, si sarebbe dovuto formare. Ma come dimostrerò, l'esperienza ha solamente in parte confermate le mie previsioni: l'azione tra il bromo ed il cloral essendo molto più complessa. I risultati ottenuti però non sono

(1) Gazz. chim. italiana t. I. p. 594.

assolutamente privi di un certo interesse, ed ho creduto quindi farne l'oggetto della presente nota.

Il cloral da me impiegato è stato preparato disidratando l'idrato con l'acido solforico, e distillandolo dopo sull'ossido di bario. Non era ancora privo assolutamente di acqua, ma distillava tutto tra 96-97° (non corretto). Trattato inoltre, ed in quantità relativamente considerevole, con acqua, vi si scioglieva senza lasciare traccia veruna di olio insolubile.

Il bromo impiegato è stato quello del commercio.

Ho mischiato al cloral poco più di un egual peso di bromo (in ciascun tubo 15 gr. del primo e 16 del secondo), val quanto dire nel rapporto dei pesi delle loro molecole, e l'ho scaldato, in tubi chiusi alla lampada, tra 140-150°, per tre giorni e da 5 a 6 ore ciascuna volta; non trascurando, onde evitare le frequenti esplosioni, di aprire ogni giorno i tubi prima di tornarli a scaldare. Dopo il terzo giorno non si svolge che poco gas ed il coloramento dovuto al bromo è in gran parte sparito.

Il contenuto dei tubi è stato prima scaldato a b. m. in apparecchio a distillare, facendovi contemporaneamente passare una corrente di anidride carbonica ben secca, e poi distillato; ma non bolliva a temperatura costante, e da circa 90°, ch' è la temperatura alla quale comincia la distillazione, il termometro andò sempre e costantemente montando fino a 160°. Nel palloncino restò un piccolo residuo carbonoso.

Ho ridistillato frazionando in sei porzioni: le prime contengono bromo libero, mentre le altre sono quasi scolorate. Immerse tutte in un miscuglio di sale e neve, nessuna mostrò indizio di cristallizzazione.

Le porzioni contenenti bromo libero sono state agitate con mercurio, precedentemente lavato con acido nitrico diluito e poi ben disseccato; indi ho distillato un gran numero di volte, tentando sempre avere prodotti bollenti a temperatura fissa; ma vedendo che non ci riusciva, ho diviso il prodotto in due porzioni: nella prima cioè ho riunito tutto ciò che distillava sotto 125°, e nella seconda il resto, e l'una e l'altra ho trattato separatamente con acqua. Si osserva molto sviluppo di calore, spezialmente nella seconda, e mentre la porzione fino a 125° in gran parte non si scioglie nell'acqua, l'altra vi si combina quasi tutta, non restando che una piccola quantità di olio insolubile.

L'olio non miscibile coll'acqua fu lasciato alcuni giorni con clo-

ruro di calcio fuso, e poi distillato parecchie volte. La più parte bolle tra 102-105° e presenta tutte le proprietà del cloroformio bromurato, ottenuto dal prof. Paternò (1), scaldando in tubi chiusi il bromo col cloroformio. Recentemente distillato infatti è un liquido incoloro e trasparente che si conserva inalterato nell'oscurità, ma che alla luce acquista una tinta legerissimamente giallognola; ha odore gradevole e molto simile a quello del cloroformio, e le determinazioni di cloro e bromo hanno dato i seguenti risultati:

I. gr.0,5054 di sostanza fornirono gr.1,5510 di miscuglio di cloruro e bromuro di argento, e gr. 0,0061 di argento;

II. gr.0,4768 di sostanza hanno dato gr.1,4589 di clorobromuro di argento, e gr.0,0105 di argento;

III. gr.0,4298 di sostanza fornirono gr.1,3270 di miscuglio di cloruro e bromuro di argento, e gr.0,0057 di argento;

IV. gr.1,3270 del miscuglio di cloruro e bromuro di argento trattati col cloro perdettero gr.0,0951; e quindi per cento:

	I	II	III	IV	Teoria
Cloro e bromo	93,03	93,20	93,67	»	93,95
Cloro	»	»	»	53,91	53,65
Bromo	»	»	»	39,76	40,30

La formazione del cloroformio bromurato non potendo intepretarsi senza ammettere la contemporanea esistenza di altri prodotti, ho sottoposto ad attento esame i gas che si sviluppano all' apertura dei tubi, ed ho potuto constatare senza restarmi dubbio alcuno, che oltre all'acido bromidrico, si svolge dell' ossido di carbonio: ho potuto raccogliere infatti un gas insolubile nell'acqua e nella soluzione di potassa, ma facilmente assorbibile dalla soluzione cloridrica di cloruro ramoso, e che bruciava con fiamma leggermente colorata in bluastro.

Le acque dalle quali fu decantato il cloroformio bromurato, e che contengono in soluzione moltissimo acido bromidrico, furono agitate parecchie volte con etere, il quale, separato e distillato lascia un residuo oleoso color giallo sporco. Questa sostanza, dopo essere stata qualche tempo sul cloruro di calcio fuso, lascia depositare dei cristalli, che ho constatato essere idrato di cloralio. Distillando

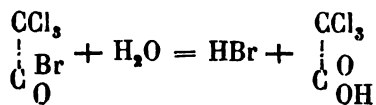
(1) Gazz. chim. t. I, p. 593

più volte la porzione rimasta liquida, ho potuto separare altro idrato di cloral, e poi un'altra sostanza cristallizzabile in belli romboedri e che distilla tra 190-195°. Non contiene bromo; i cristalli sono incolori ed estremamente deliquescenti. La reazione acidissima; odore piuttosto gradevole e sapore molto caustico: la sua impressione sulla lingua dura molto tempo; applicata sulla pella la disorganizza, lasciando come delle scottature: spremuta rapidamente tra carta sugante, lasciata sopra acido solforico nel vuoto e poi analizzata, ha dato i seguenti risultati:

gr.0,3974 di sostanza fornirono gr. 1,0353 di cloruro di argento, e gr.0,0059 di argento; e quindi per cento:

		Teoria per CCl_3COOH
Cloro	64,92	65,13

Per le soprascritte proprietà, per i risultati analitici e pel modo di sua formazione non dubito punto che sia acido tricloracetico, nonostantechè non abbia potuto prepararne verun sale. La formazione dell'acido tricloracetico è dovuta evidentemente al composto $\overset{CCl_3}{\underset{C}{|}}{}^{Br}_{O}$, che accompagna il cloroformio bromurato nel prodotto grezzo, e che, perchè proveniente dal cloral, cioè dall'idruro di tricloracetile, deve considerarsi come il corrispondente bromuro e quindi scomponibile dall' acqua in HBr ed acido tricloracetico, secondo l'equazione:

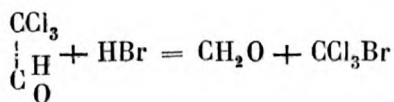
$$\overset{CCl_3}{\underset{C}{|}}{}^{Br}_{O} + H_2O = HBr + \overset{CCl_3}{\underset{C}{|}}{}^{O}_{OH}$$

Che nel prodotto grezzo si trovi il composto $\overset{CCl_3}{\underset{C}{|}}{}^{Br}_{O}$ non havvi dubbio, purchè si ponga mente al suo modo di comportarsi alla distillazione ed al trattamento con l'acqua. Aggiungerò inoltre che raccogliendo le porzioni bollenti tra 140-160° e lasciandole esposte all'aria umida, si vedono formarsi de' belli e grandi cristalli, che ben presto cadono in deliquescenza analogamente a ciò che

avviene col bromuro di tribromacetile (1). Prima di lasciare questa parte, non posso dispensarmi di aggiungere, che avendo determinato il punto di fusione della sostanza cristallizzata, che io considero per molti ragioni essere acido tricloracetico, operando rapidamente acciochè non assorbisse umidità, l' ho trovato situato a 47-48°, mentre è detto che l'acido tricloracetico si fonde a 46°.

Le acque già trattate con l'etere, svaporate a b. m. non hanno lasciato residuo.

La formazione del cloroformio bromurato può interpretarsi in varî modi. Egli è probabile infatti che prima si formi il composto $\begin{array}{l} CCl_3 \\ \vert \\ C\begin{array}{l} Br \\ O \end{array} \end{array}$, che come abbiam veduto si trova nel prodotto della reazione mischiato al cloroformio bromurato, e che sia questo ossiclorobromuro che si scomponga in parte per lo scaldamento in CCl_3Br e CO; o che sia invece il cloralio che si scomponga, in presenza del bromo, in cloroformio ed ossido di carbonio, e che il bromo agendo sul cloroformio vi sostituisca l' atomo d' idrogeno. Quanto al cloral solo ho già provato che scaldato, tanto allo stato d'idrato che anidro, anche a 180° e per sette ad otto ore, resta inalterato e non dà la più piccola quantità di cloroformio.

La reazione potrebbe anche intendersi in questo senso: che sia cioè l'acido bromidrico formatosi per l'azione del bromo sul cloral, che agisca sopra un'altra porzione di quest' ultimo, dando cloroformio bromurato ed aldeide formica, secondo la equazione:

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ \vert \\ C\begin{array}{l} H \\ O \end{array} \end{array} + HBr = CH_2O + CCl_3Br$$

e che quest' ultima in presenza del bromo si trasformi in HBr e CO. Volendo in certo qual modo risolvere la quistione, ho esaminato l'azione dell'acido bromidrico in soluzione molto concentrata sull'idrato di cloral. Anche in questo caso si forma ossido di carbonio, che ho solamente constatato bruciandolo; ma si forma pure, ed a quanto sembra in quantità maggiore, un gas

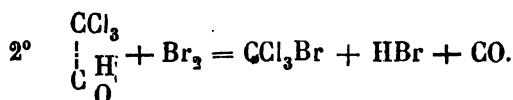
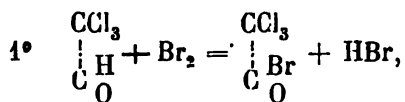
(1) Bulletin, 1863, p. 389.

assorbibile dalla potassa, e che sarà probabilmente CO_2, ma che potrebbe anche essere aldeide formica. Dentro il tubo, ch'è stato scaldato prima a 150° e poi a 180°, si vede separarsi una piccolissima quantità di un olio insolubile, ed all'apertura del tubo sembra che i gas sian dovuti al volatilizzarsi di quest'olio, che io, per la sua piccola quantità, non ho potuto esaminare. Il contenuto del tubo non distilla a temperatura costante che solo a 126°, cioè quando passa l'acido bromidrico; trattato con acqua, non si deposita niente; si sente odore acutissimo. Probabilmente riesaminerò quest'azione.

Da quanto ho esposto, sembrami potersi concludere che scaldando in tubi chiusi il cloral anidro col bromo, si forma cloroformio bromurato, bromuro di tricloracetile, HBr e CO: la separazione dei prodotti liquidi riesce molto difficile, ma trattando con acqua si separa il cloroformio bromurato, mentre il bromuro di tricloracetile si trasforma in acido tricloracetico.

Qualunque sia l'andamento della reazione, essa può interpretarsi con le due equazioni:

$$1^\circ \quad \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C{\scriptstyle\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}} \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C{\scriptstyle\begin{matrix} Br \\ O \end{matrix}} \end{matrix} + HBr,$$

$$2^\circ \quad \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C{\scriptstyle\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}} \end{matrix} + Br_2 = CCl_3Br + HBr + CO.$$

Aggiungo in ultimo che conto quanto prima fare agire il PCl_5 ed il PCl_3Br_2 sul miscuglio di cloroformio bromurato e bromuro di tricloracetile, e preparare i clorobromuri citati in principio della presente nota: i cloruri di fosforo infatti debbono solo agire sul $\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C{\scriptstyle\begin{matrix} Br \\ O \end{matrix}} \end{matrix}$, e la separazione deve riuscire molto più facile.

Istituto chimico della R. Università di Roma, 15 giugno 1874.

Allilato di cloralio:

di A. OGLIALORO

Notizia preliminare

Facendo gocciolare, in apparecchio a riflusso, l'alcool allilico puro sul cloral anidro, una molecola dell'uno per una dell'altro, avviene combinazione con sviluppo di molto calore: il liquido si colora in rosso ciriegia, e basta scaldare un poco a b. m. perchè la reazione sia completa. Il prodotto distillato, bolle tutto tra 110° e 120°, e dopo quattro o cinque distillazioni frazionate la maggior parte passa tra 116° e 116°,5 (non corretto), sotto la pressione di 760mm. Il liquido così ottenuto è molto denso; trasparentissimo ed incoloro; il suo odore ricorda quello dell'alcool allilico; ha sapore piccante; sembra che si ossidi in contatto dell'aria, perchè acquista una debole tinta giallo-verdastra, e spesso anche si colora moltissimo; immerso nel miscuglio di sale e neve, si raprende in massa cristallina, bianca e formata di piccoli e belli aghetti, che si fondono a 20°,5; con l'acqua non si mescola immediatamente, ma lasciatovi in contatto finisce per disciogliersi o scomporsi; è solubile nell'alcool e nell'etere; trattato con soluzione potassica dà cloroformio. Si combina con molta energia esattamente con una molecola di bromo, dando un liquido vischioso di un bel color di ambra e che immerso nel miscuglio frigorifero si addensa ancora più, tanto da poter capovolgere il vase che lo contiene, ma non cristallizza. Distillato, tanto nel vuoto che sotto la pressiono ordinaria, questo derivato bromurato si scompone, dando prodotti tra i quali i più volatili cristallizzano.

Il composto dell'alcool allilico col cloral è attaccato con veemenza dal percloruro di fosforo, sviluppandosi molto acido cloridrico. Scomponendo con acqua l'ossicloruro formatosi resta un olio insolubile nella stessa, il quale, come il derivato bromurato, si scompone distillandolo; ho potuto però separare una buona porzioncina di un liquido incoloro e trasparente, che bolle attorno a 195° e ch'è ancora un composto non saturo perchè si combina col bromo.

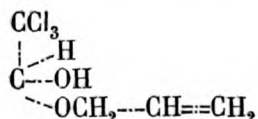
Anche il percloruro di antimonio l'attacca energicamente.

Ne ho fatto una determinazione di cloro la quale ha dato i seguenti risultati:

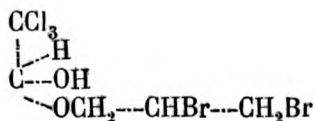
gr. 0,3726 di sostanza fornirono gr.0,7687 di cloruro di argento, e gr.0,0034 di argento ridotto; e quindi per cento:

	Esperienza	*Teoria*
Cloro	51,28	51,82

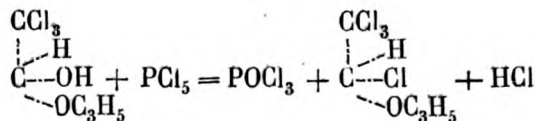
donde risulta che il nuovo alcoolato, che non differisce dall' etilico che per un atomo di carbonio, deve rappresentarsi con la formola razionale:

$$CCl_3 - C(H)(OH) - OCH_2 - CH = CH_2$$

analoga alle altre delle combinazioni del cloral cogli alcooli metilico, etilico, amilico e cetilico (1); ed in generale analoga alle formole dei prodotti di addizione che il cloral anidro fa coi composti idrossilici aventi funzione alcoolica, come ha mostrato or ora Henry (2).

Il derivato bromurato, che non dispero ottenere allo stato puro, sarà probabilmente:

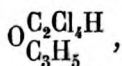
$$CCl_3 - C(H)(OH) - OCH_2 - CHBr - CH_2Br$$

e quindi isomero od identico ai composti che debbono potersi ottenere col cloral ed i due alcooli propilici bibromurati.

Per ciò che riguarda l'azione del percloruro di fosforo, essa può interpretarsi con l'equazione:

$$CCl_3 - C(H)(OH) - OC_3H_5 + PCl_5 = POCl_3 + CCl_3 - C(H)(Cl) - OC_3H_5 + HCl$$

(1) Martius e Mendelssohn-Bertholdy. Ber. d. deutsch. chem. Gesells 1870, p. 443.— Roussin—Pessone — Jacobse. Annalen der Chemie u. Pharm., t. CLVII, p. 243, 1871.

(2) Henry. Ber. d. deutsch. chem. Gesells. 1874, p. 762.

val quanto dire che ne risulterà probabilmente un etere misto (etil-allilico) tetraclorurato:

$$O\begin{matrix}C_2Cl_4H\\C_3H_5\end{matrix},$$

analogo a quello ottenuto in modo simile dall'alcoolato di coloral (1).

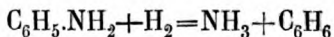
Non voglio per ora discutere sui derivati che si debbono forse poter preparare sia per mezzzo del percloruro di antimonio, sia con altri mezzi: mi basta solo aggiungere che mi propongo studiare sotto tutti gli aspetti il nuovo composto del cloral con l' alcool allilico da me preparato, e spero quanto prima pubblicare i risultati delle mie esperienze.

Istituto Chimico della R. Università di Roma, 25 giugno 1874.

Trasformazione della benzamide in aldeide ed alcool benzoico

del prof. J. GUARESCHI

Dalle ricerche di Scherer-Kestner (Wurtz, *Dictionaire de chimie pure et appliquée*, vol. 1° p. 308; Kekulé *Lehr. der Org. chem.* vol II, p. 586) è dimostrato che quando si riduce la nitrobenzina con eccesso di ferro ed acido acetico, si ottiene dell'ammoniaca e della benzina; il che avviene per la trasformazione dell'anilina in presenza d'un eccesso d'idrogeno nascente:

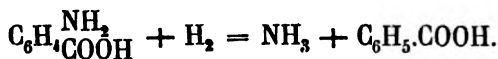
$$C_6H_5.NH_2+H_2=NH_3+C_6H_6$$

Berthelot (*Bulletin de la Soc. chim. de Paris* t. IX p. 180) per l'azione dell'acido jodidrico sull'anilina, sull'etilamina etc. ottenne ammoniaca ed i carburi C_6H_6, C_2H_6 ecc.

Meyer e Stüber (*Gaz. chim. ital.* 1873 p. 306) con mezzi riduttori trasformarono l' amidobibromobenzol in ammoniaca e bibromobenzol; e similmente Wroblesky (*Gaz. chim. ital.* 1874, p. 200)

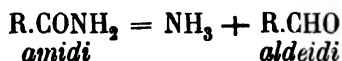
(1) Henry Ber. d deutsch. chem. Gesells. 1871, p. 101.

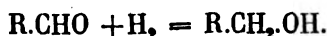
dalle monobromotoluidine e bibromotoluidine ottenne ammoniaca e bromotoluene o bibromotoluene.

Hübner e Petermann (*Zeits. f. chem.* 1868 t. IV. p. 548) hanno, per trattamento con amalgama di sodio trasformato gli acidi β amidobenzoico metaamidobenzoico ed amidobenzoico in acido benzoico ed ammoniaca:

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{COOH} + H_2 = NH_3 + C_6H_5.COOH.$$

Facendo agire secondo Hüfner (*Bull. de la Soc. chim. de Paris* t. X, p. 454), per 10 ore a 140°, l' acido jodidrico sulla leucina (acido amidocaproico) si ottiene ammoniaca ed acido caproico.

Questi fatti ed altri che per brevità lascio di citare, dimostrano ad evidenza che quando il gruppo NH_2 sta unito a carbonio idrogenato può essere sostituito dall'idrogeno. Resta ora a vedersi se la stessa reazione accade quando NH_2 è legato con carbonio ossigenato cioè allo stato di $CO.NH_2$, in questo caso le amidi dovrebbero trasformarsi direttamente in aldeide:

$$\underset{amidi}{R.CONH_2} = NH_3 + \underset{aldeidi}{R.CHO}$$

e quindi, com'è di già noto, in alcoli (Friedel 1862, Wurtz):

$$R.CHO + H_2 = R.CH_2.OH.$$

Berthelot (*Bull. de la soc. chim. de Paris* 1868 t. IX, p. 183) dall' acetamide coll' acido jodidrico ottenne ammoniaca ed idruro d'etile (etano) C_2H_6, cioè l'ultimo prodotto di riduzione; non accenna però d'aver trovato, fra i prodotti di questa reazione, traccia di aldeide nè di alcoole etilico.

Come risulta dalle esperienze che ora brevemente descriverò, sono riuscito a verificare le reazioni più sopra accennate impiegando la benzamide dalla quale ottenni una discreta quantità d'alcool benzoico e, come prodotto intermedio, un poco di aldeide benzoica.

Aggiunsi a 45 gr. circa di benzamide posta in un matraccio, 10 a 15 volte il suo volume d'etere, indi un poco d'acqua, dell'amalgama di sodio e dell'acido cloridrico puro e diluito. La reazione

era assai regolare e procurai che il liquido rimanesse sempre acido versando ad intervalli ed a poco per volta l'acido cloridrico; per impedire l'innalzamento della temperatura tenni il vaso costantemente nell'acqua fredda. Impiegai circa 1500 gr. di amalgama a 3 % di sodio. Cessata la reazione separai il liquido etereo che era appena giallastro e mandava odore di mandorle amare. Questo liquido distillato a b. m., lasciò un residuo, liquido, giallastro, che aveva un intenso odore di mandorle amare; l'agitai con 3 a 4 volumi d'una soluzione di bisolfito sodico a 1.27 densità, per separare l'aldeide benzoica. Separato il liquido acquoso e decomposto con carbonato sodico dimostrò di contenere una piccola quantità d'aldeide benzoica; la maggior parte però del liquido giallastro non si combinò col bisolfito sodico. Allora lavai due o tre volte con acqua il liquido che non si era combinato col bisolfito, e lo sottoposi direttamente a distillazione. Passò in prima un poco d'acqua indi raccolsi una porzione bollente a 200-212°; a temperatura superiore (260-280°) distillava una sostanza che cristallizzò in parte nella canna di vetro, e nel matraccio rimase un composto che cristallizzò per raffreddamento. Da questo residuo separai della benzamide inalterata e rimase una sostanza liquida che non ho esaminato.

Frazionato nuovamente il liquido che bolliva a 200-212° mi fornì una porzione bollente a 205°,5-209 (corretto) (l'alcool benzoico bolle a 204° (Cannizzaro 1853), a 206°,7 (H. Kopp)), in forma d'un liquido incoloro molto rifrangente, più pesante dell'acqua, di sapore bruciante, d'odore aromatico e che ossidato con acido nitrico sviluppa intensamente l'odore di mandorle amare.

Questo liquido con tutti i caratteri dell'alcool benzoico contiene una piccolissima quantità di benzamide che ne altera un poco il punto d'ebollizione. La quantità ottenuta fu di 14 grammi.

Per assicurarmi sempre più che era alcool benzoico ne trasformai una parte in *cloruro di benzile* e quindi in *tribenzilamina* della quale analizzai il cloroplatinato.

Su circa 5 gr. di questo liquido feci passare una regolare corrente di gas acido cloridrico puro e secco. Lasciato in riposo il prodotto si separò in due strati, lo strato superiore lavato con acqua, con carbonato sodico diluito e di nuovo con acqua presentava i caratteri del cloruro di benzile. Questo fu trattato con eccesso d'una soluzione alcoolica satura d'ammoniaca e dopo alcune ore incominciò a deporre dei magnifici cristalli bianchi che andavano mano mano aumentando.

Dopo 48 ore separai questi cristalli, li asciugai fra carta, li lavai con acqua e finalmente li feci cristallizzare dall'alcool bollente. Dall'alcool si deposero dei bei cristalli in forma d' aghi e di lamelle brillanti, sottilissime. Questi cristalli, ben essiccati, fondono a 91°,5; la tribenzilamina fonde a 91°,3 (Cannizzaro 1856). Confrontai i caratteri di questi cristalli colla tribenzilamina che preparai dal cloruro di benzile puro bollente a 176-178°.

Una soluzione cloridro-alcoolica de' cristalli fusibili a 91°,5 trattata con una soluzione alcoolica concentrata di cloruro platinico, mi fornì un cloroplatinato in forma di magnifici aghi giallo-ranciati, disposti a stella, che essiccati, mi diedero all'analisi i numeri seguenti:

gr.0,2862 di cloroplatinato fornirono gr.0,0558 di platino cioè:

$$Pt = 19,49\ \%$$

Per il *cloroplatinato di tribenzilamina* $((C_7H_7)_3N,HCl)_2,PtCl_4$ si calcola:

$$Pt = 19,96\ \%$$

Per cui dunque non solo dal cianuro di benzoile (Kolbe 1856) e dal cloruro di benzoile (Lippmann 1865) possiamo ottenere l'aldeide e l'alcool benzoico, ma anche dall'amide corrispondente.

É probabile che questo modo di formazione dell'alcool benzoico possa divenire un buon metodo di preparazione ; la quantità di 14gr. d'alcool benzoico ottenuto dai 45 gr. di benzamide non è la quantità massima, perchè avendo avuto a mia disposizione poca amalgama di sodio, una buona parte della benzamide rimase inalterata.

Ho tentato di ridurre la benzamide con zinco ed acido cloridrico, ma senza risultato.

In seguito, spero di poter studiare l' azione degli agenti riduttori sopra altre amidi, e specialmente sull' asparagina

$$\begin{array}{l} CHNH_2.CONH_2 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

(acido amidosuccinamico) la quale, se subisce la stessa reazione della benzamide, dovrebbe fornire l' *aldeide-acido*

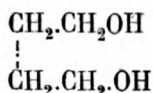
$$\begin{array}{l} CH_2.CHO \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

e l'*acido ossibutirrico normale*

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array}$$

corrispon-

denti al *glicol butilenico normale:*

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2OH \\ | \\ CH_2.CH_2.OH \end{array}$$

Saytzeff (*Berichte der deut. chem. gesel. zu Berlin* 1873 p. 1255 ed *Annalen der Chemie* t. 171 p. 258) ottenne questi composti, corrispondenti al butilenglicol normale, riducendo il *cloruro di succinile* coll'amalgama di sodio; non sarebbe però senza importanza se si potessero preparare i derivati del glicol butilenico normale prendendo le mosse dall'asparagina.

Livorno—Laboratorio di Chimica dell'Istituto Tecnico—20 luglio 1874.

Azione del solfo sul carbonato di calcio.

Aggiunte di EGIDIO POLLACCI

Nella memoria da me pubblicata in uno dei fascicoli precedenti di questa Gazzetta (1) io ho ricordato che esponendo al sole dei mesi molto caldi una pasta fatta con del *fiore di solfo*, acqua stillata e carbonato di calcio, dopo *cinque* o *sei ore* trovasi nel miscuglio del solfato di calcio, a condizione tuttavia che in questo tempo la materia abbia modo di prosciugarsi, poichè la ossidazione del solfo avviene durante il disseccamento, e sopratutto quando la superficie del miscuglio, divenuta secca o quasi secca, è leggermente traversata dal vapore acquoso ascendente dagli strati sottostanti, che sono ancora umidi.

A queste parole m'interessa ora d'aggiungere, che avendo ultimamente ripetute ed estese le mie ricerche, ho potuto convincermi che *non cinque nè sei ore* si richiedono, ma che solamente *due a tre ore* sono sufficienti per avere, con piccola quantità del sopra citato miscuglio, assai intensa la reazione dell'acido solforico.

Si mescolino fra loro entro piattello di vetro, o di porcellana,

(1) Gazz. chim. t. IV, p. 245.

un terzo circa in peso di *fiore di solfo* e due terzi di carbonato di calcio, si aggiunga acqua stillata in quantità sufficiente a ridurre la polvere in una pasta assai molle, e quindi si disponga il piattello, che la contiene, in luogo ben dominato dal sole.

Facendo la esperienza nelle calde giornate di giugno, di luglio, o d'agosto, ed operando su 20 a 25 grammi di miscuglio, dopo due a tre ore la materia suol trovarsi prosciugata; la si tratti allora con proporzianata quantità di acqua stillata, si filtri e si ricerchi nel liquido filtrato l'acido solforico, che non mancherà di appalesarsi.

Mi sono inoltre assicurato che il miscuglio di zolfo e carbonato di calcio, dà luogo a produzione di acido solforico, ancorchè lo si tenga sotto l'acqua, ma in questo caso la quantità di esso acido è semplicemente proporzionale a quella dell'ossigeno, che trovasi sciolto nell'acqua adoperata. E tale risultato confermerebbe quanto venne già da me nella predetta memoria accennata, che cioè la ossidazione del solfo si operi in grazia dell' ossigeno atmosferico, e non per effetto della scomposizione dell' acqua, la quale aiuterebbe sì la combinazione, sarebbe anzi col di lei intermezzo che l'ossigeno potrebbe fissarsi sul solfo, ma essa non avrebbe d'altronde alcuna parte essenziale nella produzione del fenomeno.

Debbo poi aggiungere che, studiando l'azione del solfo sui carbonati terrosi, io non mi occupai di vedere se la formazione dell'acido solforico era accompagnata da quella di acido iposolforoso, o di altri acidi inferiori del solfo. Ora, un chiaro e dotto collega, il professore Brugnatelli, e il Dr. Pietro Pelloggio, avendo rifatte le mie esperienze, hanno trovato, oltre l'acido solforico, delle piccole quantità di acido iposolforoso, di cui io pure ho, *in certe date circostanze,* verificata la produzione.

Senonchè, mentre i due precitati chimici fanno unicamente derivare la formazione dei detti acidi dall' ossigeno risultante dalla decomposizione dell'acqua, io invece non ammetto che, *nelle ordinarie condizioni di temperatura*, questo liquido sia dal solfo scomposto, e persisto perciò nel far dipendere il fenomeno dall' intervento dell'ossigeno atmosferico. In seguito dirò le ragioni, che mi consigliano a rimanere nella primitiva opinione.

Comunque sia, io mi compiaccio che le mie ricerce sul solfo abbiano provocate quelle del Brugnatelli e del Pelloggio, che aggiungono pur qualche cosa alla storia di un metalloide, su cui forse

i chimici italiani non fissaron fin qui quanto avrebbero dovuto la loro attenzione.

Queste aggiunte sono del resto, ben poca cosa; tuttavolta io mi sono determinato a pubblicarle, anche nella speranza di togliere gli ultimi dubbî a quegli egregi colleghi, cui parve poco credibile che lo solfo commisto a del carbonato calcare potesse produrre, *in poche ore*, del solfato di calcio.

Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Pavia, 9 luglio 1874.

Sulla produzione dell'ozono a mezzo delle scariche elettroforiche.

Nota di C. GIANNETTI e A. VOLTA

Moltissimi fisici e chimici studiarono la produzione dell'ozono a mezzo dell'elettricità; basti ricordare Fremy, Becquerel, Andrews, Tait, De-Babo, Soret, Meisner ed ultimamente Houzeau. I loro studi, tranne l'ultimo, si trovano assai chiaramente compendiati nella pregevole opera del prof. Bellucci (1). Essi sperimentarono su scariche di induzione od anche elettrostatiche; a noi venne il desiderio di tentare analoghe indagini sulla produzione dell' ozono a mezzo delle scariche elettroforiche date dalla macchina di Holtz.

Questa macchina, come si sa, manda quand'è in azione un fortissimo odore di ozono, tantochè si potrebbe a ragione chiamarla un vero appparato ozonizzatore; ma sotto questo punto di vista, se non andiamo errati, ancora non fu studiata, e però credemmo non inutile fare su di essa qualche ricerca. Se non che le altre occupazioni e le difficoltà incontrate, non ci permisero di compiere il nostro studio, che per ora si ridusse alla investigazione dei mezzi di dosamento dell'ozono ed a rilevare alcune circostanze, che accompagnano la produzione di esso colla scarica elettroforica.

Volendo colla presente nota dare un sunto di questi preliminari pei quali eseguimmo svariate esperienze, ci restringeremo per ora ad esporre sommariamente i principii di esse ed i resultati, ri-

(1) Sull'ozono—Note e riflessioni di Giuseppe Bellucci—Prato 1869.

serbandoci a più estesa relazione allorquando i lavori nostri saranno compiuti.

L'apparato ozonizzatore da noi usato consisteva in un tubo di vetro lungo circa 15 cent. e di diametro interno di 3 cent.; le due estremità erano chiuse da tappi di sovero attraversati dalle asticine metalliche alle quali si adattavano le palline d'ottone, o le punte fra cui doveva avvenire la scarica elettroforica. Penetravano ancora pei tappi due tubetti di vetro, di cui l'uno introduceva il gaz ossigeno dal gazometro, o l'aria dall' esterno del laboratorio; l'altro veniva congiunto col tubo adduttore agli apparati dei reattivi.

Nel caso poi che si esperimentasse senza gazometro la corrente era mantenuta per mezzo di un aspiratore.

Noi adunque operammo sempre con gaz in movimento anzichè su massa ferma e confinata: ciò perchè tal condizione è assai favorevole all'ozonizzazione giusta i recenti studi dell'Houzeau (1).

Le prime nostre ricerche consistettero naturalmente nel far gorgogliare l'aria attraverso una serie di provette contenenti soluzione amidata di joduro potassico. Si ebbe allora a rimarcare, come la colorazione si manifesta quasi istantaneamente nella prima provetta, ma avanti che il liquido di questa abbia raggiunto la massima tinta bleu, già manifestasi la colorazione nel liquido della seconda e talora anche della terza provetta.

Questo fatto ci fece dubitare che sfuggisse parte dell'ozono alla reazione sul joduro; ed in fatti, se dopo la serie di provette (che fu fino di sei) si pone un tubetto contenente la carta rivelatrice di Schönbein, sopra la quale debba pur passare l'aria elettrizzata che già gorgogliò nelle provette, si osserva che la carta medesima si tinge palesemente, annunciando così la presenza dell'ozono, mentre le ultime provette ancor non danno segno di colorazione.

Da ciò si deduce l'inattitudine delle soluzioni ad arrestare interamente l' ozono e la squisitezza delle cartoline rivelatrici di Schönbein.

Si noti che ad assicurarci da ogni errore, che potesse cioè la colorazione della cartolina rivelatrice dipendere o da jodo trasportato meccanicamente, o da prodotti nitrosi, o dalla luce (che

(1) Houzeau—Sur l'electrisation dé l'air ou de l'oxigène—Annales de Chimie et de Physique (4) t. 22, pag. 150.

però non fu mai diretta), ripetemmo le esperienze con carta solo amidata; con ossigeno puro, e ozonato passante dopo lo joduro nella potassa avanti d'arrivare alla cartolina; e infine con corrente d'aria non ozonata essendo la cartolina ora all'oscurità ora alla luce diffusa, ora alla diretta: constatammo che quest' ultima sola ha debole influenza.

I resultati ci confermarono che realmente l'aria ozonata, ad onta del gorgogliamento, non si priva mai totalmente del suo ozono: questo risultato ci sembra abbastanza importante.

Dosamento dell'ozono— Si passò alla ricerca dei reattivi atti a dosare l'ozono: molti sono i reattivi e processi allo scopo proposti dai chimici, e si potrebbero ridurre a tre: la sopraossidazione di alcuni composti al minimo (solfiti, sali manganosi ec.), l'ossidazione dell'anidride arseniosa e la scomposizione dell'joduro di potassico: noi esperimentammo su tutti e tre.

Il primo metodo col solfito di sodio fu ben tosto abbandonato per la facilissima ossidazione del sale, anche all'aria non ozonata specialmente pel gorgogliamento.

Sulla scomposizione dell' ioduro potassico vi sonó pure diversi processi; alcuni dosano la quantità di jodo posta in libertà (Baumert, Andrews); altri il potassio ossidato (Houzeau); noi ci attenemmo a questo secondo metodo. Esso consiste nel far reagire l'aria, o l'ossigeno elettrizzato, sopra una miscela di acido solforico titolato debole e di joduro potassico neutro.

$$10\text{cc. acido}: \frac{SO_3HO}{\text{mg.}24{,}48} = \frac{\text{ozono}}{\text{mg.}4{,}00};\ 3\text{cc. joduro}: \frac{JK}{\text{gr.}0{,}10} \quad (1)$$

La differenza di titolo dell'acido, prima e dopo l'esperienza, indica la potassa prodotta, da cui si deduce il peso di ozono, che l'ha formata.

Per altro i liquidi che impiegammo pel dosamento dell' ozono, erano preparati per modo, che a parità di volume di soluzioue, la quantità dell' joduro potassico potesse venir interamente neutralizzata dall'ac. solforico presente; ritenemmo poi l'ozono espresso dalla formula $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}O$, cioè del peso molecolare=48.

(1) Annnles de Chimie et de Physique (4) t. XXII, p. 152.

Esperimentando col metodo del gorgogliamento attraverso serie di provette, ed usando sempre ossigeno puro e secco si ebbero i seguenti resultati:

Velocità della corrente d'ossigeno all'ora	Milligrammi d'ozono per litro
Litri 13,500	1,09
» 4,500	3,40
» 4,280	11,00
» 4,280	7,00
» 4,270	7,50

Cioè una sola volta si arrivò a dosare più di dieci milligrammi per litro.

Il metodo per gorgogliamento non era quindi il migliore: di più avendo noi aggiunto in seguito alle provette il tubetto contenente la cartolina rivelatrice di Schönbein, analogamente a quanto si fece sul joduro potassico, riconoscemmo in questo caso pure la presenza dell'ozono nell'ossigeno che già avea attraversato la provetta. L' Houzeau parlando del suo processo di dosare l'ozono, che fu sempre per gorgogliamento, non fa cenno che possa esservi questa causa di errore.

Si decise perciò di ripetere le prove sbattendo l'ossigeno ozonato col reattivo entro una boccia.

Ma poichè si doveva raccogliere il gaz nel bagno idropneumatico, facemmo prima delle esperienze per riconoscere se alcuna modificazione subiva nell'attraversare l'acqua.

Secondo Leblanc si formerebbe acqua ossigenata; Schönbein, Marignac, Andrews, Fremy e Becquerel ammettono insolubilità dell'ozono nell'acqua; d'opposta opinione sono Soret, Meisner, Scontetten, Houzeau e Carius: recentemente Schöne suppone che l'acqua agisca decomponendo l'ozono in parte e in parte sciogliendolo, e in fine Rammelsberg avrebbe trovato l'acqua perfettamente inattiva sull'ozono (1).

Le nostre esperienze che consistevano nel far gorgogliare aria ozonato alla temperatura dell'ambiente (14° a 20°) entro provette contenenti acqua stillata, confermerebbero l'opinione di Rammelsberg, inquantochè in diverse prove nelle quali per media si fecero gorgogliare dodici litri per volta di aria ozonata nelle solite provette,

(1) Si noti che gli studi di Schöne e Carius sono posteriori a quelli di Rammelsberg.

si ottennero sempre reazioni negative sia per presenza di perossido d'idrogeno, quanto per ozono disciolto.

Dietro questi risultati ritenemmo che per lo meno col nostro metodo d'esperimento è trascurabile l'azione dell'acqua sull'ossigeno ozonato; e di più che il gaz elettrizzato arriva privo d'ogni traccia d'antozono od ossigeno atomico, il quale certo avrebbe ossidata l'acqua (1).

Procedemmo quindi al dosamento dell'ozono col reattivo Houzeau col metodo dello sbattimento. Raccolto sul bagno idropneumatico l'ossigeno ozonato entro boccie della capacità di un litro e mezzo, e versati quindi cautamente 20cc. di acido solforico normale ed altrettanto di soluto titolato di joduro potassico, preparato come si è detto più sopra, si agitava fortemente e abbandonavasi la boccia a se stessa in luogo oscuro dalle 24 alle 48 ore avendo la cura di ripetere di quando in quando lo sbattimento; di più scacciato col calore il jodo libero, si procedeva all'analisi volumetrica.

Si noti che la stessa soluzione trattata egualmente in una boccia contenente aria od ossigeno non elettrizzati, non mutava sensibilmente il suo titolo.

Ecco i risultati avuti con questo metodo di dosamento.

Velocità della corrente d'ossigeno all'ora	Milligrammi d'ozono per litro
Litri 5,060	2,80 *
» 4,680	10,36
» 3,760	6,00
» 3,720	2,20 *
» 3,700	2,65 *
» 3,390	15,00
» 2,810	10,20
» 2,680	9,80
» 2,660	2,46 *
» 2,550	2,65 * (2)

Da qui appare come la quantità di ozono dosato con questo metodo superi in massima quella avuta col primo e però abbia que-

(1) A quest'ultimo potremo invece attribuire la pronta ed energica ossidazione che si manifestava alla superficie delle palline sotto forma d'una vernice nera. Bellucci p. 424.

(2) Sui numeri segnati con asterisco vedi più avanti natura della scarica.

sto processo evidente superiorità sull'altr o, il solo usato dall'Houzeau.

Ci resta a parlare del metodo, coll'acido arsenioso. Soret determina la variazione di titolo della soluzione normale arseniosa per mezzo dell'ipoclorito calcico. Thenard per mezzo del permanganato potassico; noi ci attenemmo a questo secondo metodo (1).

Usammo le stesse boccie ed analogo procedimento; si versavano in esse da 10, a 15 cc. di soluto arsenioso e 30 cc. di acido solforico al centesimo.

Pochi furono i saggi fatti e presso a poco eguali ai precedenti risultati, se non che si raggiunse un massimo di milligrammi 13, di ozono per litro; un pò inferiore cioè che coll'altro metodo. La quantità di ozono dosata per litro fu in ogni modo assai minore di quanto ci aspettavamo e di quanto ottenne Houzeau; ma ciò più che al modo d'analisi vuolsi attribuire al metodo di produzione, che come già dicemmo non abbiamo peranco potuto studiare del tutto dal lato fisico.

Non crediamo però inutile quì riportare le poche osservazioni che si ebbero a fare sulle circostanze fisiche che accompagnano l'ozonizzazione elettroforica.

Circostanze fisiche. Natura delle scariche. Circa la natura delle scariche si ebbe questa ad esperimentare in tre diversi modi e sempre alla temperatura dell' ambiente (14° a 20°) ed alla luce diffusa.

I. Scarica fra due palline di ottone alla costante distanza di circa 3 mill. e fu questo il processo seguito per la massima parte delle esperienze.

II. Scarica fra due punte d'ottone, la cui distanza variò dai 4 ai 6 mill. secondo le condizioni della macchina in modo cioè, che non scattasse la scintilla fra esse punte, ma solo apparissero luminose.

III. Scarica d'induzione col tubo ozonizzatore dell'Houzeau (2).

Fremy Bequerell, Andrews e Tait studiarono in modo speciale l'influenza della natura delle scariche sull'ozonizzazione, e rimar-

(1) Il soluto di anidride arseniosa era preparato in modo che un centimetro cubico di essa esigeva un milligrammo di ossigeno per trasformarsi in ac. arsenico. Nel saggio volumetrico, col permanganato potassico veniva il soluto addizzionato di acido solforico al centesimo.

(2) Esso consiste in un tubo retto di vetro a sottili pareti aventi nell' interno un filo di platino che esce dal tubo per un'apertura laterale ove è saldato; e all'esterno un'altro filo di contro al primo: i due elettrodi della macchina si congiungono ai due fili, in modo che non scatti scintilla fra essi.

carono come assai maggiore sia questa, se la scarica è silenziosa anzichè esplosiva, ed attribuirono ciò alla minore produzione di calore, che avviene nel primo caso.

Le nostre esperienze hanno invece ottenuto un resultato contrario: l'ozonizzazione avuta colle punte fu assai inferiore a quella colle palline, come appare dallo specchio ultimo riportato nel quale sono segnati coll'asterisco i dati delle prove fatte colle punte.

Forse ciò dipende da questo, che la scarica fra le palline a sì piccola distanza è un vero fascio di scintille a debole tensione, e però resta d'assai aumentata l'azione dell'elettricità, agendo essa su gran numero di molecole d'ossigeno, analogamente a quanto osserva De la Rive che una lunga scintilla ha assai maggior effetto sull'ozonizzazione che una breve; d'altra parte poi abbiamo motivo di credere che in questa condizione la temperatura non debba di molto elevarsi.

Riguardo al terzo metodo, constatammo soltanto come esso possa benissimo applicarsi alla macchina d'Holzt; che se colla scarica elettroforica esso desse gli stessi risultati di quelli che l' Houzeau ottiene applicando il suo ozonizzatore al rocchetto Rumkorff, è certo che un tal metodo sarebbe preferibile a quest'ultimo, per la sua semplicità e convenienza.

Sulla velocctà della corrente gazosa. Houzeau trovò assai più abbondante la produzione dell'ozono essendo lenta la corrente gazosa; e stabilì come più favorevole la velocità di un litro e mezzo di gaz all'ora.

Nelle nostre esperienze tale velocità variò dai 45 litri ai 2,5 all'ora, e come appare dagli specchi più sopra riportati specialmente nel primo, le maggiori velocità di corrente furono anche per noi le meno propizie all'ozonizzazione; però si ebbe a constatare che anche alle massime velocità si effettua sempre la produzione dell'ozono.

Fumi—Soret, De-Babo Meisner osservarono come l'ossigeno ozonato gorgogliando per dissoluzione di joduro potassico o d' altre sostanze, producesse dei fumi persistentissimi, che quest'ultimo fisico attribuì ad uno stato speciale dell' ossigeno elettrizzato, che chiamò atmizono (ἀτμιζον fumante).

Tal fenomeno fu pure da noi rimarcato quando s' operava con ossigeno puro. Il gas ozonato gorgogliando attraverso le provette contenenti qualsiasi liquido produceva una nube allo scoppiare delle bolle gazose, la quale come nebbia, invadeva poi tutta

la provetta. Ma noi ottenemmo questi fumi in forma assai elegante, raccogliendo l' ossigeno elettrizzato nelle bocce capovolte sull'acqua pura. Quando lo svolgersi del gaz era lento e regolare, le bolle scoppiando producevano magnifici anelli che allargandosi s'innalzavano entro la bocca: era il vero fenomeno degli anelli di fumo del Tait: è questa esperienza assai graziosa e di facile riuscita.

Da questi primi studi, siamo condotti a credere, che forse le scariche elettroforiche sono le più atte alla produzione dell' ozono in grande quantità. Già Fremy e Becquerel avevano trovato poco adatto il rocchetto di Rumkorff.

De-Babo immaginava un apparato speciale d'induzione allo scopo d'evitare la scarica esplosiva; il tubo ozonizzatore dell'Houzeau è certamente fin'ora il mezzo più fecondo d'elettrizzazione dell'ossigeno: noi vogliamo sperare che lo studio delle condizioni ed influenze fisiche, che ci resta a fare, potrà condurci a trovare un metodo di ozonizzazione colle macchine elettroforiche, il quale possa realmente dirsi facile ed economico.

Laboratorio di Chimica dell'Università di Sassari—Luglio 1874.

Della necessità di cercare il fosforo nelle urine nei casi di avvelenamento

di F. SELMI

I tossicologi fino ad ora hanno tenuto poco conto delle urine per cercarvi il fosforo in caso di avvelenamento, tranne che allorquando l'avvelenato fosse pur vivo e ne va emettendo. Il Dragendorff nel suo recentissimo manuale di tossicologia avverte nella introduzione che l' esame delle urine e delle feci riuscirà quasi sempre inutile nei casi di avvelenamento col fosforo (1).

Essendomi accaduto di ricevere una certa quantità di urina di un tale che tentò di avvelenarsi col fosforo, portatami per indagare se contenesse gli acidi biliari, io fin d'allora pensai di portare le ricerche anche per iscoprirvi il fosforo, se non che essendo pur stato avvertito che la detta urina era stata raccolta già da

(1) Manuel de toxicologie, Paris. Savy 1873, pag. 5.

molti giorni e derivante da paese lontano, mi restrinsi a quelle investigazioni che fossero sufficienti per rispondere al quesito, e dirò che il risultato riuscì negativo.

Posteriormente accadde un nuovo caso di avvelenamento col fosforo, per suicidio, e fu qui in Bologna. L'avvelenato fu presentato all'ospedale maggiore per essere sottoposto a cura, la quale gli fu apprestata larghissima dal mio chiaro collega prof. Brugnoli. Sopravvisse quattro giorni all' ingresso dell' ospedale; nel quarto parve migliorare d'assai, se non che al miglioramento apparente successe in brevissimo tempo la morte. Proffertimi i visceri dal collega per esaminarli chimicamente, li accettai di buon grado, pregando nel tempo stesso che si estraesse l'urina dalla vescica e quella pure mi fosse mandata. Nei visceri insieme col sangue non trovai che traccie minime di fosforo libero, mentre vi riscontrai in quantità sufficiente gli acidi minori del fosforo.

Quanto all'urina osservai che aveva il colore naturale, senza sedimento; possedeva reazione acida manifesta, e odore lievemente urinoso.

Versatala in pallone, che chiusi con turacciolo, la ripresi nel dì seguente per sottoporla alla ricerca degli acidi minori, e mi avvidi che all'odore normale era succeduto uno ben diverso, assai sgradevole, quasi agliaceo, ma tuttavia producente una sensazione speciale che potrei dire caratteristica. La reazione si manteneva acida come nel giorno precedente. Non si era formato deposito.

In allora la misi a reagire collo zinco e l'acido solforico diluito facendo gorgogliare il gas che si sprigionava in una soluzione alcoolica di nitrato di argento, fatta nell'alcole assoluto, in cui produsse un copioso precipitato nero. Raccolsi il precipitato su feltro lo lavai con alcole, lo asciugai fra carta bibula indi lo introdussi in un altro apparecchio, con zinco ed acido solforico diluito, quale appunto fu descritto nella memoria già letta all' Accademia. Siccome supponeva che insieme col fosfuro di argento vi si contenesse del solfuro, perciò il gas fu fatto gorgogliare in una soluzione satura di tartaro emetico prima di arrivare al cannello di sviluppo. La soluzione dell'emetico trattenne tutto l'acido solfidrico che si svolse in certa abbondanza, e il gas così purificato fu fatto gorgogliare nuovamente in altra soluzione alcoolica di nitrato di argento, affine di ottenere solo fosfuro di argento, scevro da solfuro, perchè quando vi è in mescolanza un poco del secondo il

verde della fiamma si manifesta debolmente. Dal fosfuro ottenuto nel modo descritto e trattato collo zinco e l' acido solforico, ebbi la fiamma di un verde schietto. Fatto poi abbruciare il gas e raccolti i prodotti della combustione col tubo a coda, mediante l' aspiratore, evaporai il liquido (che possedeva lieve reazione acida) in cassula di porcellana, dopo aggiunta qualche gocciola di acido nitrico puro, per indi trattarlo col molibdato di ammoniaca, che mi diede immediamente un coloramento giallo cedrino, e quasi subito un precipitato dello stesso colore.

Avendo riconosciuta nell'urina esaminata l'esistenza di un composto fosforato capace di svolgere fosfuro di idrogeno per l'azione diretta dell'idrogeno nascente, mi nacque desiderio di replicare le prove altre volte, e perciò mi volsi al mio egregio collega professor Vella acciò volesse amministrare ad un cane una certa quantità di fosforo, e raccoglierne quotidianamente le urine, affine di sottoporle ad analisi tossicologica giorno per giorno. Egli aderì di buon grado e fece ingoiare ad un grosso cane 5 centigrammi di fosforo comune tagliato minutamente e mescolato, con cibo. Nel giorno seguente all'ingestione l'urina che mi fu mandata non esalava altro odore che quello della normale; assaggiatala con carta di tornasole dava reazione fortemente acida; messala a reagire con zinco e acido solforico nel modo già descritto di sopra mi fornì un precipitato di solfuro di antimonio nel recipiente depuratore, che conteneva la soluzione di tartaro emetico, senza che producesse imbrunimento in quella alcoolica di nitrato di argento.

Quando ricevetti quella del giorno successivo non la sottoposi immediatamente alla reazione, ma attesi 24 ore affine di conoscere se in quel frattempo sviluppasse l' odore caratteristico dell' urina fosforata. E diffatti ciò avvenne, poichè trovai che aveva assunto quel puzzo agliaceo che fu mentovato in addietro, mantenendosi la reazione palesemente acida. Versatala nella boccia dell' apparecchio a sviluppo di idrogeno, diede in questa volta un precipitato nero nella soluzione argentica, come lo diede di colore arancio nella soluzione del tartaro emetico. Il precipitato nero prodottosi nella soluzione di argento, fatto reagire coll'idrogeno nascente nel modo da me descritto, ingenerò la fiamma verde e fornì l' acido fosforico nel prodotto della combustione dell'idrogeno.

Da quanto fu esposto parrebbe che ad ottenere la manifestazione del fosforo mediante l'idrogeno occorra che l'urina soggiac-

cia ad una specie di fermentazione onde sprigioni l'odore agliaceo caratteristico.

L'urina del terzo giorno fu da me divisa in due parti, una maggiore che tenni in serbo pel dì susseguente, mentre feci evaporare la parte minore in b. m. fino a consistenza sciropposa. Passate 24 ore la parte condensata esalava odore urinoso comune; la parte non condensata dava già l'odore agliaceo. Replicai con questa la solita operazione nell'apparecchio di idrogeno ed ottenni piena conferma dei resultati precedenti.

Per quelle del 4°,5° e 6° giorno le cose seguirono nel modo già indicato, di guisa che non mi rimase più dubbio di sorta che l'urina degli avvelenati con fosforo può somministrarne non solo un indizio grave circa alla natura della sostanza tossica pel puzzo speciale che svolge pel tempo; ma può eziandio dare nascimento ad idrogeno fosforato quando si mette a reagire collo zinco e coll'acido solforico.

La materia volatile che si forma durante la probabile fermentazione dell'urina fosforata contiene per avventura il fosforo nei suoi elementi? Ecco il quesito che affacciai a me stesso e che tentai di risolvere. A tale oggetto avendo il prof. Vella amministrato fosforo ad un secondo cane, tentai di separarlo per distillazione, adunando insieme le urine di 3 giorni, ed operando in apparecchio con corrente di acido carbonico. Le urine che distillai erano acide e si mantennero tali anche dopo distillazione ad $\frac{1}{3}$; il prodotto raccolto nel collettore (che fu mantenuto refrigerato con ghiaccio) possedeva forte reazione alcalina, conteneva ammoniaca in copia, e odorava intensamente del puzzo agliaceo. Versai tale prodotto nell'apparecchio di sviluppo dell'idrogeno accesi il gas e raccolsi l'acqua che si condensò dalla combustione, aggiunsi acido nitrico, la posi ad evaporare e trattai il residuo col molibdato d'ammoniaca senza ottenere neppure un indizio di acido fosforico. Replicai le esperienze collo stesso resultato negativo.

Pare adunque che la materia volatile non sia fosforata; nondimeno è un argomento che addomanda nuove indagini con una quantità maggiore di urina di quanto io potessi disporne.

Pel riguardo tossicologico, la questione se convenga o no di cercare il fosforo nelle urine degli avvelenati con tale metalloide può dirsi assolutamente risolta in senso affermativo; rimane da studiare quale sia il composto speciale fosforato che tali urine contengono; perchè non si renda palese il fosforo tranne che dopo lo

sviluppo dell'odore agliaceo caratteristico, e se la sostanza odorosa provvenga da uno sdoppiamento per via di fermentazione.

Resta pur anco da indagare se le urine degli avvelenati con fosforo non forniscano una copia più abbondante di ammoniaca di ciò che fanno le urine normali prima della loro putrefazione, perchè veramente ne ottenni una quantità strabocchevole.

Volli pur cercare tanto nell'urina dell'avvelenato quanto in quella dei due cani se vi riscontrassi gli acidi biliari; non ne trovai nemmanco il contrassegno.

Finalmente ricordando che lo Schultzer affermò essere le urine degli avvelenati con fosforo, ricchissime di acido lattico, credetti opportuno di cercarlo, tanto in quella del cadavere quanto in quella del primo cane, e non mi fu dato di riconoscervelo.

Nuovo studio sul latte;

di F. SELMI

Sunto dell'autore.

Nel latte i chimici ammettono parecchie sostanze appartenenti alla classe degli albuminoidi, cioè: la caseina solubile, la caseina insolubile, una specie di albumina, e la lattoproteina.

Il modo con cui tali sostanze furono determinate parve tale all'autore da doverne conseguire resultati inesatti, onde credette opportuno di riprendere uno studio di sì grave importanza, quale è per conoscere la costituzione di quel liquido animale, evitando i reattivi acidi, alcalini e metallici, che a suo avviso, in cambio di separare le materie caseiche, non fanno che modificarle profondamente.

Per ottenere l'intento si valse, come mezzi di separazione, della filtrazione semplice e dell' alcole assoluto, operando a temperatura bassa, e perciò nella stagione invernale, od entro casse piene di ghiaccio, con latte munto di fresco, da bestie sane, e di reazione alcalina manifesta. Così facendo, mediante la feltrazione separò dal latte la caseina che vi sussiste, non disciolta ma espansa o diffusa, e che rimane sul feltro in forma gelatinosa, semitrasparente; la caseina che vi è disciolta veramente, si depone dalla

parte del latte che passò pel feltro, quando vi si aggiunge $1/5$ di alcole assoluto; la galactina che è un albuminoide speciale, la quale si depone dopo la precipitazione della caseina disciolta, quando si aggiunga altro alcole assoluto, fino ad uguagliare il volume del latte filtrato.

Le due cascine e la galactina ottenute col detto mezzo sono tutte solubili nell'acqua; la galactina più delle due caseine. La caseina gelatinosa, stemperata in acqua, è coagulabile dal presame; quella che sta disciolta, non è coagulabile dal detto agente. Posseggono tutte reazione alcalina. Se s' inacidisce con acido lattico la loro soluzione (e l'esperienza riesce meglio per la galactina perchè più solubile), indi si precipitano coll' alcole, poi si fanno ridisciogliere nell'acqua palesano reazione acida o neutra od anche lievemente alcalina, secondo che l' inacidimento fu o più forte o più debole. Ma la galactina acida, riprecipitata una seconda volta coll'alcole ripiglia l'alcanilità. Se l'inacidimento fu gagliardo, si finisce con replicate precipitazioni per restituirle la reazione alcalina.

Osservò inoltre che il latte feltrato, reso acido artificialmente e sensibilnente, trattato coll'alcole fornisce galactina di reazione alcalina; donde potè spiegare il fatto già noto del latte, che spesse volte possiede ad un tempo le due reazioni l'acida e l'alcalina, e crede che, entro certi limiti, si può formare spontaneamente od aggiungere un acido al latte, senza che l' alcanilità delle materie caseoidi rimanga neutralizzata. Non e più adunque da far meraviglia, se la carta di laccamuffa, immersa nel latte, talvolta arrossa e poscia torna azzurra, perchè riceve dapprima l'impressione dall'acido libero sciolto nell'acqua del latte, indi lentamente viene inazzurrita dall' alcalinità dei caseoidi, di cui buona parte è piuttosto espansa nel liquido che realmente disciolta.

Nella coagulazione operata dal presame la sola caseina espansa si rappiglia: quella che è disciolta rimane nel siero. Quando si bolle il siero, la caseina disciolta e parte della galactina coagulandosi formano la ricotta.

Non potè riscontrare nè la caseina insolubile nè la lattoproteina. Diluendo con 5 a 6 volumi di acqua un volume di latte recente feltrando a temperatura non superiore ad 1 o 2 gradi sopra lo zero, raccogliendo ciò che rimane sul feltro, ristemperando in acqua, e rifeltrando, raccolse in ultimo la sola materia butirracea che fu solubile per intiero nel solfuro di carbonio, meno qualche

lieve fiocchetto. Nel latte molto diluito e feltrato, precipitandolo coll'alcole ritrovò la caseina espansa che si era, per la diluzione tutta disciolta, onde gli fu manifesto che quella la quale rimane sul feltro del latte naturale, non vi sta in soluzione per insufficienza del solvente.

Precipitando successivamente con alcole il latte feltrato, ottenne, come si disse, la caseina disciolta e la galactina, ma non mai una sostanza, quale fu descritta dal Millon e Comaille, che precipita solo con nitrato acido di mercurio. La cercò peranco nel residuo lasciato per evaporazione dal liquido alcoolico, donde si erano deposti i caseoidi, senza che giungesse a riscontrarla.

La galactina possiede i caratteri seguenti: è alquanto solubile nell'acqua, di reazione alcalina leggiera, in soluzione acquosa e limpida comincia ad intorbidarsi a 50°; a 75° il torbido si fa maggiore; a 95° depone fiocchi che per ebollizione si raccolgono in grumo bianco e copioso. Cogli acidi diluitissimi s'intorbida, ridisciogliendosi per poco che si aggiuga altro acido diluito, e precipitando cogl'acidi concentrati. Precipita col bicloruro di mercurio, col cloruro ferrico, col solfato di rame e col *solfato* acido di mercurio, il precipitato ramico trattato colla potassa caustica si ridiscioglie in azzurro lievemente porporino. In soluzione concentrata e quasi mucilaginosa non forma coagulo col presame, sebbene si intorbidi e deponga flocchi a 35° poichè fa l'ugual cosa anche senza che fosse aggiunto il presame.

In ultimo l'autore studiò la coagulazione presamica del latte e determinò le condizioni per ottenere una quantità maggiore di coagulo. Replicò le osservazioni fatte altre volte sulla coagulazione a freddo, con questo di più che vide a termine di 4 o 5 giorni coagularsi il latte di alcalinità naturale, con presame aggiunto in tale proporzione da non togliere la detta reazione, mantenendo la temperatura costante del ghiaccio in fusione.

Sul comportamento dell'acido tannico nello strato coltivabile

Nota di M. MERCADANTE

Gli agricoltori pratici da molto tempo hanno costatato che tanto le foglie di quercia, che quelle di noce e di castagno, ed altre sostanze vegetali contenenti del tannino, ora sono di veleno ad

una serie di famiglie vegetali, come alle leguminose, alle graminacee; ora di utilità ad altre specie come a quelle delle quali si sono nominate le foglie.

Gli stessi agricoltori hanno attribuito la poca fertilità di un terreno ricco di umo, alla presenza del tannino, o degli acidi—In simili terreni refrattari alla fertilizzazione, si può far ritornare la fertilità sottoponendoli ad un ammendamento di calce, o di cenere.

Furono questi fatti che mi indussero a ricercare quale azione esercita il tannino sulla nutrizione dei vegetali — Presi del concime che rinvenni alla superficie di un terreno, il quale aveva somministrato il pascolo ad alcune bestie vaccine e caprine, e lo trattai con acqua distillata: ebbi per mezzo della filtrazione una soluzione di color nero giallastro, che conteneva tutte le parti del concime solubili nell'acqua—Una parte di detta soluzione fu evaporata, ed il residuo, incenerito, lasciò delle ceneri contenenti acido fosforico, calce, potassa, ferro, magnesia e traccie di silice—Stabilite quale erano le basi e gli acidi che si trovavano in combinazione con la materia nera del concime, presi un'altra parte di detta soluzione e la trattai con acido tannico, il quale diede un precipitato abbondante di color giallo bruno — Il tutto fu messo sul litro, la soluzione filtrata fu evaporata, ed il residuo, incenerito, non diede che traccie di ceneri contenenti carbonato e fosfato di potassa; mentre che dalla cenerizazione del precipitato si ottenne una quantità rilevante di ceneri contenenti acido fosforico e tutte le basi nominate di sopra, come pure acido silicico.

Fu allora che ricorsi a studiare quale azione esercita il tannino sulla materia nera contenuta nei concimi e nei terreni fertili. Presi un' altra parte della soluzione e la trattai con acido cloridrico, che produsse un abbondante precipitato, costituito dal gruppo dei corpi insolubili negli acidi descritti dal Thènard e Grandeau. Detto precipitato messo sul filtro fu lavato sino a che le acque di lavaggio, evaporate non lasciarono residuo—Una parte di detto precipitato lo ridussi in soluzione servendomi dell' ammoniaca, e lo trattai con fosfato di calce recentemente precipitato il quale si disciolse in parte.

Questa soluzione fu trattata con acido tannico, che diede un precipitato, il quale era costituito di tannato di ammoniaca, di calce e della materia nera contenente del fosfato di ferro e di calce come pure acido silicico — Nel liquido filtrato fu solo pos-

sibile, colla evaporazione e la cenerizzazione del residuo costatare la presenza dell'acido fosforico, che l'acido tannico l'avea liberato in parte dalla sua combinazione con la calce.

Avendo costatato che l'acido tannico precipita la materia nera de' concimi, che rende solubile nel terreno i sali necessarii alla nutrizione dei vegetali, volli esaminare il comportamento del tannato di potassa con la materia nera dei concimi in soluzione nella potassa, e nella quale aveva disciolto, come sopra, del fosfato di calce.

Ambedue soluzioni, appena furono mischiate, diedero un precipitato costituito di tannato di calce—Eliminato, colla filtrazione questo precipitato, ridussi con la massima cura e diligenza allo stato di perfetta neutralità la soluzione; fu allora che apparve un precipitato abbondante e diviso in modo da somigliare ad un inchiostro, il quale dopo 24 ore, si riunì in fiocchi gelatinosi. Questo precipitato si scioglie nella potassa, e bastano traccie insensibili di questa base per impedirne la formazione—L'acido tannico allo stato di sale alcalino si comporta in un modo diverso con la gelatina, perchè non la coagula se non vi è presente un'altro acido allo stato libero, mentre che riduce insolubile la materia nera dei concimi.

Da questi fatti ben si rileva che la sterilità di un terreno, ove vi è presenza di tannino, è derivata dalla proprietà che ha quest'acido di precipitare, anche allo stato di sale di potassa, la materia nera dei concimi, la quale tiene disciolta, e perciò assimilabili, i sali utili alla vegetazione.

Palermo, luglio 1874.

Rivista di Chimica tecnica

1. I. Garneri (Londra) riscalda fino al calor rosso una mistura di carbone di legno e di allumina ottenuta con uno dei metodi conosciuti dal caolino, dall'argilla plastica ecc. si calcola 40 p. di carbone per 100 d'ossido. La massa ancor calda è portata in storte al rosso scuro in cui si può introdurre una corrente di cloro. Il cloruro d'alluminio che ne risulta e in pari tempo si volatilizza, viene raccolto entro condensatore dove è sottoposto all'elettrolisi. Il cloro che diventa libero è condotto in un gassometro le cui pareti interne sono di lamiera di ferro ricoperta di piombo, ed ha una chiusura idraulica fatta con catrame alla cui superficie galleggia acido cloridrico. I condensatori sono in lamiera smaltata. La corrente elettrica per l'elettrolisi è prodotta da una macchina magneto-elettrica. *Indus Zeit.* 1873, 108.

2. La *Gazzetta chimica* ha ripetutamente fatto cenno della scoperta del bronzo fosforato fatto dal S. Montefiore Levi e Künzel e non ha mancato di riportare tutte le indicazioni che andarono pubblicandosi sull'argomento. Questa volta può accennare che il governo francese ha fatto eseguire esperimenti sull'impiego del nuovo bronzo per farne cannoni; il risultato ottenuto fu il seguente; che cioè l'ordinario metallo da cannoni possiede per lo meno la medesima resistenza del bronzo fosforato ed è molto meno fragile di questo. *Engineer* N. 896, p. 132.

3. C. W. Siemens ha istituito esperimenti su grande scala nello stabilimento metallurgico di Landore presso Birmingham allo scopo di studiare la questione dell'estrazione diretta del ferro dai minerali ferriferi. Egli si servì di un forno a rigeneratore con platea girevole composta di mattoni di bauxite (allumina), 10 quintali di minerale (al 50 o 60 p. %) misto a convenienti fondenti vennero riscaldati fino a fusione, dopo che fu introdotta la quantità di carbono necessaria alla riduzione. Si sviluppa molto ossido di carbonio che può essere utilizzato come combustibile mentre si introduce l'aria col ventilatore e si diminuisce proporzionalmente il gas proveniente dal generatore. Il ferro metallico si separa ben presto dal minerale fuso. In questo modo si ottiene in due ore una massa di ferro del peso di 6 quintali ed in due ore e mezzo l'egual peso d' acciajo, consumando nel primo caso 14 quintali di carbone ogni 10 quintali di ferro e nel secondo caso 15 quintali di carbone per l'egual peso di ac-

ciajo; questa quantità di carbone è circa la metà di quella che si richiede per la produzione di 10 quintali di ferro greggio in un alto forno. L' acido fosforico è di minor imbarazzo in questo processo poichè stante la sua meno facile riducibilità è possibile di trattenerlo nelle scorie allo stato di fosfato ferrico. Siemens ottenne da un minerale cotenente 63 p % di ferro 58 p % di questo metallo cioè ebbe una perdita di solo 5 p %. La perdita é minore quanto più i minerali sono ricchi e viceversa: così da un minerale al 58 p. % ottenne solo il 51 p %. Siemens conclude che il suo metodo può ritenersi vantaggioso unicamente quando si tratta di minerali ricchi. *Polyt. Cent.bltt* 239.

Su questo argomento medesimo dell' estrazione diretta del ferro dai minerali ferriferi troviamo nel Zeitschrift del D. Oest Eisen industrie N. 12 una lunga memoria di Peter von Zunner alla quale rimandiamo coloro che si occupano della questione della metallurgia del ferro.

4. Nel riparto ungherese dell'esposizione mondiale di Vienna I. György Zahn (di Uoeg-Gyara-Zlatnon presso Losonez in Ungheria) espose un assortimento di vetri iridescenti, bicchieri, coppe, tazze, caraffe: alla loro superficie lucente essi apparivano colorati coi colori dell'iride. Questa iridescenza non era così opaca come quella che si osserva sui vetri antichi stati esposti per lungo tempo all' intemperie, ma si poteva piuttosto paragonare alla limpida iridescenza delle bolle di sapone. A quanto riferiva il rappresentante della ditta P. Likey da Szegedin la fabbricazione di questi vetri è un inaccessibile segreto della fabbrica; il processo non è sempre sicuro poichè nove volte sopra dieci l'operajo fallisce; questa è la ragione dell'alto prezzo degli articoli in questione. Secondo indicazioni di cui lo scrivente non si tiene responsabile il rivestimento iridescente si ottiene sugli oggetti di vetro che dopo usciti dalle forme vengono scaldati nei vapori di una miscela combustibile di natura ancora secreta dopo di che sono rimessi nel forno.

La medesima ditta ha esposto anche monete jaloplastiche cioè monete e medaglie di vetro colato. Esse presentano l'illudente aspetto di monete o pezzi d'oro o d'argento; evidentemente queste singolari imitazioni sono ottenute fondendo un pezzo del rispettivo metallo fra due piastre di vetro e premendo poi il tutto in doppia forma.

5. Bodner e comp. di Hammersmith L. G. (Londra) è l' inventore di un processo di fabbricazione di pietre da cemento colle scorie degli alti forni. Egli fa passare queste scorie ancora semifluide in mezzo a due cilindri massicci che girano con diversa velocità e le cilindrano in modo da convetirle in foglie sottili che si possono quindi macinare colla più grande facilità. Mescolando la polvere ottenuta con una certa quantità di calce viva si ottiene un cemento che costa pochissimo: 2 parti di questo cemento misto con 6 p. di sabbia danno un ottimo impasto per mattoni (In molte ferriere si utilizzano le scorie invece della sabbia; si polverizzano e si mescolano col cemento precedente: i mattoni fabbricati con questa mistura sono duri hanno un colore gradito simile a quello dell' arenaria comune). Tale impasto resiste meglio dell'ordinario alle influenze atmosferiche e non è fragile.

Chron. de l'Ind. p. 405.

6. Negli stati Uniti d'America furono fatti in questi ultimi anni molti tentativi per ottenere pietre artificiali; dal 1868 in poi furono concesse 20 patenti per nuovi processi, alcuni dei quali sono per vero di molto dubbio valore e di ancor più incerta applicazione. I principali e più attendibili sono i seguenti: quello di E. Schäffer (a Elizabeth nella New sersey) che mescola 1 p. di cemento e 3 p. di sabbia con acido solforico allungato (100 p. d'acqua e 2 p. di acido); l'impasto è sottoposto a forte pressione: i massi così ottenuti sono asciugati all'aria per 2 giorni poi immersi nell'acido solforico allungato (100 acq. 3 ac.) e quindi essiccati. Westermayer di Chicago (nel 1869) suggerisce di mescolare a secco 2 p. di cemento Portland 1 p. di sabbia ed 1 p. di scorie e di inumidire poi la miscela con una soluzione acquosa di vitriolo di ferro.

Il cemento pastoso che si ottiene è compresso entro forme, asciugato in un luogo caldo per due settimane, immerso nell'acqua per 24 ore e di nuovo asciugato lentamente. A. Garvey a Menfi nel Tennessee ottiene la così detta Litomarnite mescolando 15 litri d'acqua, 1/4 litro di acqua di colla e 80 gr. di borace in polvere con tanto gesso che basti per ottenere una massa pastosa propria ad essere compressa. Introducendo nella miscela materie coloranti si ottiene una pietra dell'aspetto di alcuni marmi. Ad. Ott. di New-York propose nel 1872 una miscela di cemento idraulico con calce, vetro solubile impastati con cemento idraulico e dolomite arroventata: l'impasto è posto nelle forme e quindi compresso.

La dolomite viene riscaldata solo fino a circa 400°, affinchè anche il carbonato di calce che vi è contenuto non perda il suo acido carbonico.

Ind. Blätter. 287, 1872.

7. Nell'occasione che si trattava la questione di fornire l'acqua potabile alla città di Edimburgo il prof. Wilson tenne una lettura di cui ci pare interessante il riferire le conclusioni generali.

1° Il corpo umano esige per la sua formazione e mantenimento l'ingestione di certi sali fra i quali il carbonato ed il fosfato di calce compiono l'essenziale ufficio di contribuire a rendere più solido il sostegno osseo e di servire ad altri scopi.

2. Il fosfato di calce è fornito al corpo dagli alimenti vegetali ed animali ma non già dall'acqua.

3° Il carbonato di calce non è fornito direttamente in quantità sufficiente negli alimenti solidi ma è contenuto sotto forma più appropriata nelle acque di pozzo e di fiume.

4° Il carbonato di calce trasportato dai fiumi nel mare forma la parte solida degli animali marini i cui resti nel decorso di lunghi periodi geologici costituirono le roccie calcare.

5° Ciò che bastava a quegli animali inferiori è del pari sufficiente agli animali superiori ed all'uomo.

6° È un fatto positivo ben constatato che nei paesi dove abbondano le roccie calcare e dove l'acqua è più o meno dura (o cruda) la popolazione presenta un rigoglioso sviluppo fisico.

7° È provato il fatto inverso che la mortalità delle grandi città e in ragione inversa della durezza dell'acqua.

8. Un'acqua che contiene 1 gr. di carbonato di calce ogni dieci litri (corrispondente a 8,6 gradi di durezza francesi e a 4,8 gradi tedeschi) è propria a qualsiasi uso domestico ed industriale.

9° Sia come bibita che mista ai nostri alimenti un'acqua come la precitata ci fornisce sotto la forma più costante ed allo stato più semplice più naturale e più facilmente digeribile il carbonato di calce necessario al nostro organismo.

10. Un'acqua è impropria diventare potabile sia quando non contiene sufficiente dose di carbonato di calce come anche quando è povera di aria atmosferica e di acido carbonico libero. *Polytech. Notizbltt.* 1873, 89.

8. Per ottenere tinte brune si preferisce ricorrere ai colori d'anilina anzichè ai legni coloranti, perchè con quelli si ottengono molto più facilmente e a minor prezzo tutte le nuances desiderabili. Un colore che si presta bene all'uopo è il *color cannella* preparato a Stuttgart da R. Knosp.

Questo colore produce da sè su seta lana e cotone un bel colore bruno di legno, che si può facilmente graduare e modificare a piacimento mediante l'aggiunta di colori bleu, rossi, o gialli. La lana e la seta si tingono in generale con questo colore senza mordente: tutto al più conviene acidificare alquanto il bagno con acido tartarico o con bisolfato di soda.

Il cotone richiede un mordenzamento al tannino.

Per quanto si riferisce alla natura chimica del nuovo colore diremo che esso è,

essenzialmente il sale biacido della crisotoluidina. Questa base si forma sottoponendo la toluidina ad un trattamento simile a quello pel quale l'anilina commerciale (anilina e toluidina) si converte in fucsina.

La composizione della crisotoluidina è $C_{21}H_{21}N_3$. La base libera è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool: la soluzione alcoolica può essere impiegata direttamente in tintura: in questa proprietà la crisotoluidina differisce dalla rosanilina la quale come tutti sanno non appare colorata che allo stato di sale neutro.

Färber Zeitung p. 335.

9. I derivati di sostituzione della rosanilina con radicali alcoolici si fabbricano adesso direttamente coll'ossidazione della metilanilina e non più colla reazione di un joduro alcoolico su un sale di rosanilina (fucsina). Si ottiene così invece del cosidetto violetto al jodio la stessa combinazione chimica per via diretta e senza ricorrere al iodo che è sempre molto costoso. I violetti ottenuti col nuovo metodo non differiscono quindi nella composizione dal violetto al jodio, ma per designare il modo speciale di loro fabbricazione si pongono in commercio col nome di violetto al metile. Da esso si cerca ora di derivare il composto verde di metil-metilrosanilina. Non è perciò necessario di ricorrere al joduro di metilo e si può impiegare il cloruro. Il cloroderivato verde che ne risulta detto verde al metilo ha molti vantaggi sul ben noto verde al jodio: è più stabile; può tingere la lana senza mordente. Per conseguenza non è più necessario di neutralizzare il bagno con ammoniaca e di avvivare con un acido come nel caso del verde al jodio. *Chemis. Centralbltt.* p. 396.

10. Lamy jun. ottiene dalla naftilamina un color bruno mescolando una miscela di clorato potassico, solfato di ferro o di rame, naftilamina, acido idrofluosilicico con una sostanza atta ad ispessire; stampa questo impasto sulla stoffa cui poi sospende nella camera d'ossidazione per qualche tempo. Quindi la fa passare in un bagno contenente bicromato di potassa ed un acido (cloridrico, o solforico o nitrico) ed infine sviluppa il colore con ammoniaca e acqua di cloro. *Monit. Scient.* 1873, 592.

11. Il nero d'anilina è di una costituzione ancora affatto incerta e secondo Brandt ogni nero d'anilina fissato sul tessuto non ha sempre la stessa composizione. Le cause delle differenze che presentano i neri d'anilina sotto l'influenza della luce e degli agenti chimici non sono ancora ben definite. Un nero che si è prodotto in presenza di un eccesso d'anilina è sempre più resistente di un nero di eguale concentrazione che si è prodotto in presenza di un eccesso d'acido.

Il nero d'anilina può essere considerato come il risultato di due diverse reazioni: 1° la decomposizione del clorato d'anilina 2° l'ossidazione del sale d'anilina che è misto al clorato. Colla decomposizione del clorato d'anilina si formano derivati clorati dell'anilina in diverso grado di sostituzione ciò che spiega forse la grande differenza dei risultati. Ma oltre questi prodotti clorati si forma anche un altro composto che è dovuto all'ossidazione del sale d'anilina. Il nero d'anilina consta dunque di due neri: l'uno formato dai prodotti clorati di sostituzione dell'anilina è molto stabile e resiste a quasi tutti gli agenti chimici; ma non è così bello come quello ottenuto colla mistura dei due neri il quale acquista lucentezza ed effetto solo per la presenza del secondo prodotto formatosi coll'ossidazione del sale di anilina. Questo secondo prodotto ha un colore bleu violetto carico che appare nero se concentrato; è però meno resistente del primo; in contatto di un acido diventa verdognolo; resiste al sapone. Questi due neri il bruno ed il bleu mescolati insieme costituiscono l'attuale nero d'anilina. Per ottenere un bel nero bisogna dunque regolare la mistura delle due tinte in modo da contemperare il massimo di vivacità col massimo di stabilità. Nelle esperienze che Brandt sottopose all'esame della Società Indust. di Mulhouse egli impiegò anilina contenente toluidina e pseudotoluidina.

Egli ha anche ripetuto le indagini con anilina pura ed ottenne gli stessi risultati. Giunge quindi alla conclusione che la medesima teoria può servire a spiegare la formazione del nero con ciascuna delle tre basi suaccennate. Ognuno di questi tre neri conterrebbe quindi due distinti elementi; uno formato dai prodotti clorati di sosti-

tuzione della base ed uno proveniente dall'ossidazione del sale della medesima base.

Bull. de la Société Ind. de Mulhouse. — *Ind. Zeit.* 1873-72.

12. E. Kopp ha sottoposto ad indagine chimica il così detto carbone chimico impiegato nelle stamperie di stoffe. Il campione proveniva dallo stabilimento di Cam. Koechlin. Essiccato a 115-120° perdette 4,92 a 5 p 0/0 del suo peso in media 4,96 di umidità.

Il residuo dell'essiccamento conteneva:

Carbonio	80,25
Idrogeno	1,75
Ossigeno	14,12
Cenere silicea e solfato calcare	3,88
	100,00

Il carbone chimico è intaccato dall'acido nitrico ordinario al bagno maria: l'acido nitrico concentrato lo intacca ancor più vivamente.

Perchè il nero fumo possa mescolarsi all'acqua e sia quindi in grado d'incorporarsi coi colori di stamperia, Cam. Koechlin lo tratta con acido solforico concentrato. Mescolato con dieci volte il suo peso di acido solforico concentrato a 66° B. e lavato dopo 24 ore di contatto col medesimo il nero fumo si suddivide molto facilmente nell'acqua e possiede tutte le proprietà del nero chinese. Un nero trattato due volte con acido solforico cocentrato e quindi lavato è chiamato da E. Kopp col nome di carbone chimico. *Muster Zeitung* p. 94, 1873

13. Per preparare la brasilina che è la materia colorante del legno di Brasile E. Kopp utilizza con molto vantaggio le croste brune rossigne che si depositano a poco a poco sul fondo dei barili in cui si conserva l'estratto di legno di Brasile. Si polverizzano con acido cloridrico (5 p. 0/0), si lava il residuo a caldo con acqua alcoolizzata (10 a 15 p 0/0). Col raffreddamento la brasilina si separa in bei cristalli giallognoli che si possono rendere incolori ripetendo la cristallizzazione. Le acque di lavaggio e le acque madri neutralizzate con carbonato di calcio, svaporate a secchezza e sottoposte alla distillazione secca forniscono resorcina. Si ha solo a filtrare il distillato ed a evaporare per ottenere la resoscina in cristalli.

Polytech. Cent.blatt, p. 223.

14. Per tingere tessuti di cotone, lana o mezza lana in colore giallo nankin Mouru de Lacotte (patente francese) li fa bollire per un'ora nell'acqua e poi per 1/2 ora in un bagno di permanganato di soda a 1° B e alla temperatura di 30° C. Dopo averli lasciati colare si fanno passare in un bagnò di solfato ferroso, quindi si lavano e si immergono in un bagno di acido solforoso ad 1° B. si lava un'altra volta e si asciuga.

Newe Deutsche Gen. Zeit. 1873, 219.

15. C. Crump. ha osservato che facendo passare una corrente di gaz illuminante attraverso ad una miscela di parti eguali di acido fenico e di acido solforico concentrato si produce una materia colorante rossa solubile nell'alcool ma insolubile nell'acqua.

Trattata cogli alcali vi si scioglie in bleu o verde. Una simile sostanza si forma anche ponendo in digestione per qualche tempo una miscela di fenolo e di acido solforico con 2 a 3 volte il proprio peso di benzina commerciale.

Chem. News vol. 24 N. 630.

16. E. C. Nicholson ottenne in Inghilterra una patente per la fabbricazione del rosso d'anilina. Egli impiega invece dell'acido arsenico una miscela di acido nitrico e cloridrico in presenza di un eccesso di anilina e ad una temperatura di circa

180-200°. Sopra 3 p. di anilina commerciali si impiega 1 p. di acido nitrico del p. sp. 1,42 ed 1 p. di acido cloridrico di 1,16 di p. sp. *Ind. Zeitung.* 1873, 199.

17. In una recente memoria (1) sui prodotti resinosi Hoffmann si occupa fra le altre cose anche degli olii lubrificanti. L'olio di vulcano ottenuto trattando con acido solforico gli ultimi prodotti della distillazione del petrolio della Virginia, e aggiungendo quindi al liquido così trattato 5 p 0/0 di olio di ravizzone od altro olio vegetale, non ha fatto, in pratica grande prova di sè. Un'altro olio lubrificante cavato dal petrolio è il così detto olio d'opala o opalino: ma anch'esso non è molto migliore del precedente. Per quegli organi meccanici che si muovono con grande celerità come gli assi dei vagoni, i fusi della filatura ecc. gli olii di petrolio non possono essere utilizzati. L'olio di resina è per questo scopo assai migliore quando venga sottoposto ad uno speciale conveniente trattamento.

Le indicazioni che Hoffman fornisce su questo tanto importante argomento delle materie lubrificanti sono molto numerose e particolareggiate e noi non potendo riferirle tutte in questa rivista dobbiamo rimandare chi vi ha interesse alla sua memoria originale di cui riportiamo il titolo qui sotto. Non possiamo però trattenerci dall'osservare che furono fatti molti appunti all'esattezza ed all'attendibilità dei dati raccolti dall'Hoffmann alcuni dei quali sono anzi giudicati erronei e falsi. Noi accenniamo a ciò per debito di imparzialità e ci risparmiamo ogni commento non essendoci noti gli estremi di fatto che potrebbero servirci di guida nell'apprezzare le asserzioni dell'uno o le obiezioni degli altri.

Ci limitiamo solo a dire che il nome di olio vulcano non è dato ad una sola specie di olii lubrificanti ma bensì ai prodotti di una piccola distilleria d'America detta Vulcan-oel Company. Non ci costa che gli olii lubrificanti minerali importati dall'America siano residui di distillazione del petrolio o piuttosto siano olii minerali forniti quali sono dalla natura. L. G.

18. La Patent Gas Company ha impiantato recentemente in molte città inglesi officine a gas le quali lavorano con un processo molto diverso da quello ordinariamente praticato. Il carbon fossile viene cioè dapprima distillato a bassa temperatura ed il catrame ottenuto viene con una seconda distillazione trasformato in gas. In questo modo si può avere gas di miglior qualità e in più abbondante quantità F. W. Keates e Odling hanno istituito molte ricerche sul nuovo processo che si chiama di Eveleigh dal nome del suo inventore e giunsero a queste conclusioni. Col metodo Eveleigh si ottiene migliore gas ma non una maggiore quantità. Il consumo di combustibile è molto maggiore che coll'ordinario processo di fabbricazione del gas illuminante. Siccome un apparato Eveleigh fornisce solo 3000 p. cub. di gas per storta in 24 ore, l'impianto e l'esercizio di officina con questo sistema finisce per essere più caro che col sistema generalmente adottato

Il guadagno che si ha nel potere illuminante non è tale da compensare le maggiori spese della produzione. *Dingler Polyt Jour. Bnd.* 208.

19. F. Collingwood di New-Yorh nell'occasione dell'esecuzione dei lavori di fondazione di un ponte fece esperimenti sul potere illuminante dell'alcool nell'aria compressa in paragone a quello di una candela stearica. La pressione era di 16 chil. per pollice quadrato, la temperatura di 31° C. L'alcool bruciava con una fiamma bianca presentava un potere illuminante eguale 3/4 di quello della candela. Collingwood raccomanda pei lavori nell'aria compressa una miscela di alcool con un liquido ricco in carbonio; onde evitare che la fiamma fumi bisogna mescolare i due liquidi in rapporti diversi a seconda della pressione atmosferica dell'ambiente. *Ind. Zeitung* 1874, 58.

20. Fu già altre volte trovato nei repertori tecnici qualche cenno intorno all'ap-

(1) *Die fabrikation der Harzproducte insbesondere der Wangenfette, des Meschinenöls, der Firmisse und Lacke: von B. Hoffmann. Fabrik Directktor und technischer Chemiker. Pansowa* 1873.

plicazione dell'estratto di legno di castagno alla conciatura delle pelli. Secondo le indicazioni dei fabbricanti Aimé Kock e comp. di Lione, 1 chlg. di estratto di legno di castagno a 20° B. contiene una quantità di materia conciante equivalente a 5 chlg. di corteccia di quercia francese di prima qualità. Per discioglierlo non si deve impiegare acqua limpida ma una soluzione di tannino che è già stata in contatto col cuojo oppure il liquido allungato dei già usati bagni di concia.

L'estratto di castagno avrebbe il vantaggio di dare un cuojo di bel colore; sui particolari dell'applicazione nelle concerie veggasi la Deutsche Gerber Zeitung 1873 N. 7.

21. Come *crine vegetale d'Africa* per sostituire il crine di cavallo si impiegano attualmente molte varietà di filamenti vegetali come p. es. i seguenti: 1° le fibre della *Tillandisia usnesides filiformis* pianta tropicale: questa pianta viene macerata e poi battuta come la canape e fornisce un filamento di color nero che ha molta somiglianza col crine di cavallo nella elasticità e nell' aspetto e può come esse servire per imbottitura 2° le fibre del gambo di molte specie di palma p. e. l'*Arenga saccharifera* e la *Chariota mitis* come pure la palma ad ombrello *Chamerops humilis* servono molto bene per lo stesso uso. *Ind. Zeitung* 1873, 139.

22. Una patente fu accordata in Inghilterra per un nuovo processo per rendere impermeabili le stoffe. L'inventore S. T. Vanal impiega un sale minerale ed acido stearico o palmitico. In generale tutte le composizioni per rendere impermeabili le stoffe contengono materie grasse lavorate in modo da spargerle sulla superficie delle stoffe da formare quivi come una vernice impenetrabile.

Così si può impiegare 10 chilg. di solfato di potassa e di allume e 500 gr. di acido grasso, oppure 10 chlg. di cloruro di zinco e 500 gr. di acido grasso oppure la stessa dose di acetato di piombo con stearina ed infine 10 chlg. ossido ferrico e 500 gr. allume. Si può anche usare olii od acido oleico invece di grassi solidi. I tessuti di cotone e di lino devono prima essere mordenzati in un bagno contenente allume, un sale di soda e acido tartrico. Ma il più semplice ed il più ingegnoso di tutti i processi ideati per rendere le stoffe *Water proof* mi pare quello basato sul fatto che il bicromato potassico ha la proprietà di rendere insolubile la gelatina col concorso della luce solare basta esporre al sole il tessuto imbevuto di una soluzione di gelatina e bicromato perchè il tessuto stesso diventi impermeabile all'acqua. *L. G.*

23. Il microscopio può secondo Schsesinger servire a mostrare la presenza delle fibre di lana meccanica in un tessuto. È certo che l' aspetto che presenta la lana meccanica esaminata col microscopio è molto diverso da quello che nell'eguale circostanza si può verificare per la lana naturale e il sussidio del microscopio può essere di una incontestabile utilità. Ma è anche del pari certissimo che quando si tratta di tessuti di lana fatti con lana meccanica e naturale che furono cardate e filate insieme il microscopio è di nessun o di ben insignificante ajuto come ebbi a persuadermene io stesso più d'una volta in alcune ricerche eseguite per incarico ufficiale.

L. G.

24. Secondo le indagini pubblicate da A. Ebert nei Proceedings *of the American Association* i seguenti estratti di carne del commercio presentano questa composizione:

	Estratto di Liebig Fray-Bentos	*Australia di Tooth*	*Chicago*
Acqua	19,34 p. 0/0	18,36 p. 0/0	28,50 p. 0/0
Parte solubile in alcool	57,04 p. 0/0	58,32 p. 0/0	37,00 p. 0/0
» insolubile nell'alcool	0,83 p. 0/0	0,62 p. 0/0	27,31 p. 0/0
Cenere	22,78 p. 0/0	24,12 p. 0/0	7,12 p. 0/0

25. E. Leconte propone di lavorare il granoturco per estrarne amido pasta da carta e sapone nel seguente modo. I grani di mais sono trattati entro vasche o botti con soda caustica; quando sono ben imbevuti di soluzione alcalina sono raccolti entro uno staccio che si sospende in un recipiente d'acqua; dopo di che sono macinati in

un mulino essendo continuamente umettati di acqua pura od alcalina. La quantità di soda necessaria per queste esperienze è variabile a seconda della sua qualità, della temperatura, e della ricchezza dei grani in grasso. In ogni caso deve essere tale da permettere la completa saponificazione del grasso contenuto nel granoturco. Il liquido denso che proviene dalla macinazionne è stacciato allo scopo di trattenere le parti legnose e fibrose dell'involucro del grano mentre l'amido passa a traverso alle maglie dello staccio insieme al grasso saponificato. Si raccoglie in una vasca: l'amido si separa col riposo e poi si lava o si asciuga.

L'A. non indica nella sua memoria in qual modo debba esssere utilizzato il sapone sciolto e il residuo legnoso. *Ind. Blätter von Hager*, 287.

26. E. Gibon, L. Dusart e C. Bardy di Parigi ottennero una patente per un nuovo processo di trasformazione dell'amido in zucchero.

Invece di trattare l'amido, la cellulosa ecc. in vasi aperti con acidi allungati essi suggeriscono di eseguire questa operazione in cilindri chiusi sotto una pressione di 3 a 4 atmosfere. Le dosi impiegate sono: 1 mt. cubo d'acqua: 2 chl. acido solforico 2000 chlg amido. Il trattamento dura da 1 a 2 ore. Volendo preparare uno sciroppo denso non si ha che a diminuire la quantità dell'acqua. Invece dell' acido solforico può essere impiegato un altro acido; ma il primo si presta meglio alla preparazione di gomma secca. Il vantaggio di questo processo consiste nell'ottenere il prodotto finale in una sola operazione essendo inutile sia la concentrazione che la filtrazione.

Berichte der D. Ch. Ges. v. 6.

27. Chandet propone di utilizzare i residui del digrassamento della lana mediante l'acido solforoso gassoso. Nelle acque grasse raccolte entro cisterne murate si fa gorgogliare direttamente l'acido solforoso proveniente da forni in cui abbrucia lo zolfo dopo che la massa grassa si è acidificata la si lascia in riposo per 24 ore.

Si separano allora 3 diversi strati: il superiore è grasso impuro l'inferiore è un deposito terroso mentre quello intermedio contiene solfati di soda potassa e ammoniaca in soluzione acquosa.

Questa soluzione è evaporata e poi incinerata in un forno a riverbero: la massa calcinata è trattata quindi con acqua e la soluzione ottenuta viene abbandonata alla cristallizzazione. Lo strato superiore ed inferiore vengono compressi entro sacchi per estrarne il grasso; il residuo della compressione serve come ingrasso.

Secondo le analisi di Thomas i residui evaporati (6 %) avevano la seguente composizione:

Acqua igroscopica	15,30
Grassi, sali alcalini, solfiti	84,70
	100,00

Per digrassare 1500 chlg. di lana al giorno si possono fare 10 cariche al giorno ognuna delle quali dà 4 met. cub. di residuo; in tutto 40 mc. Il 6 p % di questi 40000 chlg. rappresenta 2400 chlg. del valore di 240 fr.

Ding. Poly. Jour. 208, p. 465.

28. A. Chicago in Nord-America vengono macellati nel periodo tra novembre e gennaro 25 a 30000 majali. Molte parti molli (polmoni, fegato, intestine) non hanno colà alcun valore che pel grasso che contengono. Si fanno bollire in grandi caldaje di ferro sotto una pressione di 3 atmosfere. La soluzione che ne risulta serve all'estrazione del grasso: e il residuo viene utilizzato per la preparazione di sali ammoniacali. Il metodo di estrazione di questi composti non è indicato. Terne di Chicago dice di avere estratto 8 gr. di sal ammoniaca da ogni litro di soluzione lavorata.

Ding. Polyt Jour. 208, 386.

29. Schurer Kestner ha già fatto conoscere che la causa della perdita del sodio nelle fabbriche di soda dipende dalla formazione di composti insolubili che rimangono inutilizzabili nei residui. Le sue recenti ricerche ebbero lo scopo di diminuire

queste perdite mediante la scoperta delle cause per cui si formano composti insolubili. Egli istituì esperimenti su grande scala nella fabbrica da lui diretta a Zhann, e prima di tutto trovò che mentre il corpo riducente cioè il carbone non è di alcuna influenza sulla formazione di maggior o minor dose di composti insolubili di soda, un grande eccesso di calce può aumentare di molto la quantità di quest'ultimi: anzi la ricchezza in composti sodici insolubili cresce in ragione diretta della quantità di calce adoperata in più del bisogno.

Può quindi ritenersi che quando si scioglie la soda greggia nell'acqua, la calce assorbendo l'acqua agisce sulla soda disciolta e forma una certa quantità di un sale di soda insolubile. *Comptes rendus* t. 75, p. 1184.

30. I metodi ordinariamente consigliati nei trattati per constatare la presenza della resina nei saponi non sono soddisfacenti. V. F. Jean si è occupato seriamente di quest'argomento ed ha istituito una serie di ricerche le più importanti fra le quali sono relative al comportamento della resina a contatto degli alcali e dei reagenti.

In base ai risultati di queste sue ricerche l'A. suggerisce il seguente metodo per la ricerca della resina contenuta nel sapone.

Si sciolgono 10 gr. di sapone in 100 di acqua distillata con un leggiero eccesso di soda caustica concentrata; con ciò i saponi degli acidi grassi e il resinato alcalino insolubile precipitano; rimane in soluzione il resinato solubile; questa soluzione è trattata con acido solforico allungato poi bollito; si raccoglie la resina separatasi sopra un filtro tarato. La soluzione acida viene poi accuratamente neutralizzata con soda e svaporata a secco; il residuo è trattato con alcool che lascia intatto il solfato sodico e discioglie solo un po' di materia resinosa mista a glicerina.

Il primo precipitato composto di resinato insolubile e del sapone degli acidi grassi è sciolto in acqua bollente e decomposto con cloruro di bario che lo converte in resinato di barite e sapone di barite insolubile.

Questi due corpi filtrati e lavati sono essiccati a 100° e poi trattati con etere che scioglie il resinato ma lascia intatto il sapone di barite.

La soluzione eterea è evaporata a secchezza; il residuo trattato con acqua bollente è scomposto con acido solforico che separa la resina allo stato libero. Il sapone baritico sospeso nell'acqua viene alla sua volta decomposto coll' ebollizione; il grasso separato è raccolto e pesato. *Chem. News vol.* 26 p. 207.

31. E. Donath suggerisce questo metodo di riconoscimento della paraffina nelle candele, il quale sembra preferibile a quello già pubblicato altra volta da Hock: 6 grammi della sostanza in questione sono trattati con potassa caustica del p. sp. 1,15 all'ebollizione per $1/2$ ora; poi si aggiunge cloruro di calcio fino a completa precipitazione. Il sapone calcare trascina con sè tutta la paraffina; esso è lavato poi asciugato a 100°; la massa bianca ottenuta è polverizzata e sottoposta quindi ad un processo di estrazione con etere di petrolio (Kerosolene) mediante l' apparato Zulcowscky; la soluzione eterea è evaporata, il residuo riscaldato a 100° fino ad ottenere un peso costante: esso rappresenta la paraffina. Esperienze di controllo eseguite con varie miscele sintetiche di stearina pura con paraffina diedero in media una differenza di 0,3 p. 0/0. *Ding. Polyt. Journ.* 208, p. 305.

L. Gabba.

Sulla dilatazione del fosforo;

di G. PISATI e G. DE FRANCHIS

Il primo ad occuparsi della dilatazione del fosforo fu Ermann nel 1827 (Pogg. Ann. IX, 557): usò il metodo della bilancia idrostatica e sperimentò da 0° a circa 86°. I risultati da esso ottenuti non sono privi di qualche pregio, specialmente se si considera che a quei tempi appena si era incominciato a studiare la dilatabilità dei corpi pel calore, e nemmeno si conosceva in modo soddisfacente la dilatazione dell'acqua. Più tardi Billet (1) trovò che il fosforo solido da 0° a 44° ed il fosforo liquido da 32° a 100° hanno dilatabilità proporzionali agli incrementi di temperatura. Infine H. Kopp (2), in un lavoro in cui specialmente aveva di mira la variazione di volume che accompagna il passaggio dallo stato solido allo stato liquido, studiò anch'egli la dilatabilità del fosforo, ma non andò oltre i 60°. Altri sperimentatori, Boeckmann, Fourcroy, Boettger, Schroetter, Dale e Gladstone, determinarono il peso specifico del fosforo senza però occuparsi, per quanto ci è noto, della sua dilatazione.

In generale sono notevoli le differenze fra i risultati dei diversi sperimentatori; anzi in un punto di non lieve importanza v'ha manifesta contraddizione. Ed in vero: i valori che di solito si ammettono pel peso specifico del fosforo ordinario sono:

pel fosforo solido a 10° 1,83
pel fosforo liquido a 45° 1,88

dai quali si dovrebbe inferire che il fosforo ordinario, al pari dell'acqua e di poche altre sostanze, nel fondersi diminuisce di volume: il che è precisamente contrario ai risultati delle sperienze

(1) Non abbiamo potuto trovare la memoria di Billet: di essa conosciamo solo quel poco che ne scrisse Desains (Ann. Ch. et Phys. III, t. 22, p. 438).
(2) Annal. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 129.

di Ermann, di Kopp, e di Dale e Gladstone. È nondimeno quei valori, dati da Schroetter nella sua classica memoria su una nuova modificazione del fosforo (Ann. Ch. et Phys. III, t. 24, p. 417) e citati da Regnault nella sua nota sul calore specifico del fosforo rosso (Ann. Ch. et Phys. III, t. 33, p. 129), trovansi ora riportati nella maggior parte delle opere di fisica e chimica.

Noi abbiamo studiato la dilatazione del fosforo solido da 0° fino alla temperatura di fusione, e quella del fosforo liquido da 15° fino a 280°. Abbiamo operato con fosforo di diverse provenienze e tutte le nostre determinazioni si possono dividere in due serie: la prima serie comprende le determinazioni fatte con fosforo ordinario del commercio; la seconda quelle col fosforo distillato da noi una e due volte. Com'era da prevedersi i risultati delle due serie sono alquanto differenti fra loro: però l'andamento generale del fenomeno è pressocchè lo stesso.

Dalle nostre sperienze risulta che la dilatabilità del fosforo sia allo stato solido sia allo stato liquido è molto regolare; e trovammo anche noi che il fosforo fondendosi aumenta di volume. Ci affrettiamo però ad aggiungere che il fenomeno della dilatazione del fosforo ordinario, al di sopra di 200° è reso molto complesso dal fatto concomitante della formazione di fosforo rosso: sicchè ad ottenere valori attendibili per la misura del primo fenomeno, fu necessario metterci in condizioni tali che il secondo non avesse luogo od al più si producesse in minime proporzioni.

A quest'uopo abbiamo proceduto nei due modi seguenti:

1. Si portava bruscamente il dilatometro da un bagno a 50° in un altro a 200°, ve lo si lasciava cinque minuti, indi fatte le letture lo si rimetteva ancora nel primo bagno: in seguito si procedeva similmente per prendere alcuni altri punti a temperature sempre più elevate, p. es. a 225°, 250°, 275°.

2. Fatte le osservazioni regolarmente fino a 200° o 210°, senza estrarre il dilatometro dal bagno, si elevava rapidamente a tutta fiamma la temperatura, p. es. sino a 225°: a questo punto si teneva costante da 5 a 7 minuti e si facevano le letture. In seguito si procedeva precisamente nello stesso modo per prendere alcuni altri punti a temperature successivamente più elevate. Fatta l'ultima determinazione, se le condizioni del dilatometro lo permettevano, si ritornava a prendere un punto a bassa temperatura e si poteva così avere un'idea della grandezza della contrazione subita dal fosforo durante l'esperienza.

I risultati ottenuti coi due metodi ora descritti vanno soddisfacentemente d' accordo: ma noi ci siamo di preferenza attenuti al secondo modo di sperimentare perchè il primo presenta inconvenienti molto serii. Infatti anche non volendo tener gran conto delle esplosioni che possono avere ed ebbero luogo per l'immersione del dilatometro relativamente freddo nel bagno ad alta temperatura, è certo che operando così il vetro subisce una tempera e deve presentare poscia una modificazione permanente, come quella cui si deve lo spostamento dello zero nei termometri.

Sarebbe stato senza dubbio interessante istituire anche pel fosforo allo stato liquido delle ricerche intorno la tensione di trasformazione, analoghe cioè a quelle che Hittorf, Lemoine, e Troost e Hautefeuille fecero pel fosforo allo stato di vapore. A quest'uopo abbiamo già fatto alcune sperienze preliminari, ma in questa memoria ci limitiamo solamente a ciò che riguarda la dilatazione.

I dilatometri adoperati consistono tutti in boccette cilindriche munite di cannello graduato: nel determinare le costanti dei dilatometri e nel fare i calcoli coi dati sperimentali per ottenere il volume specifico ed il peso specifico abbiamo proceduto precisamente come uno di noi aveva già fatto per lo zolfo con uno stromento simile (V. Gazz. Chim. t. IV, p. 29): lo stesso s' intenda per le pesate. Le temperature invece vennero misurate con termometri molto più sensibili, e si usò un bagno ad olio alto 30 centimetri per evitare la correzione sempre incerta dovuta alla colonna sporgente delle boccette e dei termometri. Quantunque così alto il bagno poteva senza grave fatica mantenersi quasi rigorosamente a temperatura costante mercè una continua e forte agitazione: l'agitatore di cui ci siamo serviti consta di tre larghe zone circolari disposte orizzontalmente l'una sopra l'altra a 10 centimetri di distanza e tenute da due aste verticali: nelle nostre sperienze le variazioni di temperatura d'ordinario non superavano $\frac{1}{20}$ di grado. I termometri adoperati permettono di apprezzare la temperatura coll'approssimazione di $\frac{1}{40}$ di grado: essi vennero ripetutamente paragonati con un buon termometro ad aria e possiamo affermare che il massimo errore commesso nel misurare le temperature anche le più elevate non superi di molto $\frac{1}{10}$ di grado.

Il nostro termometro ad aria consiste in un recipiente cilindrico A (Tav. II fig. 1) avente a 25° la capacità

$$V = {}^{cc.}70,70126$$

e fra 0° e 100° il coefficiente di dilatazione

$$k = 0,00002922:$$

esso è munito di cannello capillare due volte piegato ad angolo retto e terminato in un tubo del diametro interno di circa 13mm.: questo tubo costituisce il braccio più corto d'uno dei soliti manometri differenziali e porta in a un filo di platino saldato nel vetro. Questo filo è molto utile quando si voglia esattamente condurre in ogni operazione il livello del mercurio ad una posizione costante: appena il mercurio giunge a toccare la punta interna di questo filo, tosto si chiude un circuito elettrico, che operando su un ago calamitato avvisa l'operatore essere giunto il mercurio al livello voluto. Ambedue i bracci del manometro sono circondati da manicotti cilindrici di vetro entro cui si mantiene acqua a 25°. La capacità occupata dall'aria nel manometro incominciando dalla punta interna di platino fino al segno b del cannello a 25° è

$$v = 1,51850$$

cioè $^1/_{50}$ circa della capacità del termometro.

Il recipiente A e porzione del cannello stanno immersi nel solito nostro bagno a temperatura costante, ovvero nell'apparecchio pel 100° dei termometri. La pressione atmosferica si misura mediante un barometro normale e la differenza di livello del mercurio nei due bracci del manometro, si misura con un catetometro posto ad un metro di distanza. Ci siamo ripetutamente assicurati che l'errore proveniente dalla rifrazione dovuta ai manicotti di vetro ed all'acqua contenutavi è trascurabile.

Il riempimento con aria secca fu fatto tenendo il recipiente A nel bagno a 150° circa mentre per una quarantina di volte alternativamente si faceva il vuoto con la macchina pneumatica e si lasciava entrare lentamente aria ben secca.

Invece di prendere come temperatura di partenza quella del ghiaccio fondentesi, abbiamo trovato più comodo assumere la temperatura di 25° indicata da un termometro a mercurio che permette di apprezzare le temperature fino a $^1/_{100}$ di grado. Pei calcoli ci siamo serviti della formola:

$$\frac{V}{1+25\alpha} H = \frac{V'}{1+\alpha t} H' + \frac{V}{1+25\alpha} (H' - H),$$

nella quale α è il coefficiente di dilatazione dell' aria sotto volume costante; V e V′ sono rispettivamente le capacità a 25° ed a t° del recipiente A sino al punto b del cannello; ed H ed H′ le forze espansive dell'aria nel termometro a 25° ed a t°. La capacità della porzione di cannello in cui è dubbia la temperatura essendo di circa 8 millim. cubi, la correzione relativa risulta perfettamente trascurabile.

Prima d' incominciare il confronto coi termometri a mercurio, come sperienza di prova abbiamo voluto misurare il coefficiente medio di dilatazione dell' aria da 25° a 100°: in una determinazione abbiamo trovato 0,0036645, ed in un'altra 0,0036647: com'è noto Regnault collo stesso metodo ottenne pel coefficiente medio da 0° a 100° il valore 0,0036645.

I diversi confronti tra i termometri a mercurio e quello ad aria hanno condotto a risultati che offrono fra di loro differenze insignificanti: noi crediamo che questo si debba attribuire principalmente alla cura che abbiamo sempre avuta in tutto il lungo corso delle nostre sperienze di non mai scaldare nè raffreddare rapidamente i termometri.

Diamo qui il risultato medio dei confronti istituiti:

TERMOMETRO AD ARIA	TERMOMETRI A MERCURIO		
	N. 1	N. 2	N. 3
25°	25°,00		
50	50,04		
75	75,08		
100	100,12	99°,36	
125		124,36	
150		149,37	
175		174,38	
200		199,39	201°,10
225			226,39
250			251,71
275			276,97

Di questi dati, che per ciascun termometro procedono molto regolarmente, ci siamo serviti per passare dalle temperature indicate dai termometri a mercurio nelle diverse esperienze col fosforo, alle corrispondenti del termometro ad aria.

PRIMA SERIE DI DETERMINAZIONI

Abbiamo adoperato fosforo ordinario fornitoci come puro dalla fabbrica del Dr. Marquart di Bonn.

Le sperienze si fecero con quattro dilatometri: il N. 1 servì pel fosforo in presenza dell'acqua e gli altri tre pel fosforo secco. Le costanti del N. 2 furono determinate col mercurio, quelle degli altri coll'acqua. Per ciascun dilatometro indicheremo con R il rapporto tra la capacità del recipiente e quella di una piccola divisione del cannello.

Dilatometro N. 1. Dapprincipio il recipiente era aperto alla parte inferiore ed invece era chiuso il cannello: si riempì d'acqua priva d'aria, indi vi si introdusse un bastone di fosforo che precedentemente era stato raschiato a bassa temperatura, poi lasciato a lungo all'oscuro in una corrente d'acido carbonico ben secco ed in fine pesato. Introdotto il fosforo nel dilatometro, si tolse un po' d'aqua, si chiuse il recipiente alla lampada, indi aperto il cannello si terminò di riempire completamente con acqua, poi si portò alla macchina pneumatica ed infine si pesò.

Preparato così il dilatomentro s'incominciarono le misure procedendo di 5 in 5 gradi da 0° fino a 40°, di grado in grado da 40° a 45°, indi ancora di 5 in 5 gradi fino a 100°; poi ridiscendemmo misurando ancora di 5 in 5 gradi. Le stesse operazioni ripetemmo altre due volte togliendo od aggiungendo acqua e ripesando quand'era necessario. Alla fine si vuotò il dilatomentro e se ne determinarono le costanti, che insieme coi dati delle precedenti sperienze servirono a calcolare il volume specifico ed il peso specifico del fosforo nei due stati solido e liquido.

I valori ottenuti nelle tre operazioni sono molto concordanti fra loro e mostrano che la dilatazione del fosforo non offre nessun punto singolare fra 0° e 100° e che il passaggio dallo stato solido allo stato liquido è accompagnato da notevole aumento di volume. Ecco i risultati.

Dilatometro N. 7.

R = 11569,4

Peso reale del fosforo gr.32,8235

Peso reale dell'acqua . . . { da gr.15,9745
a gr.14,9654 }

Fosforo solido		Fosforo liquido	
TEMPERATURA CORRETTA t	VOLUME SPECIFICO w	TEMPERATURA CORRETTA t	VOLUME SPECIFICO w
0°	0,541 957	25°	0,564 051
5	542 980	30	565 461
10	543 954	35	566 887
15	544 897	40	568 334
20	545 867	45	569 805
25	546 856	50	571 300
30	547 826	60	574 355
35	548 822	70	577 438
40	549 769	80	580 560
44	550 539	90	583 722
		100	586 910

Indicando con S il rapporto tra il volume specifico del fosforo allo stato liquido e quello del fosforo allo stato solido si ha:

a	25°	S = 1,03144
	30	1,03219
	35	1,03292
	40	1,03377
	44	1,03446

Kopp in media di due sperienze ottenne:

a 44° S = 1,0343

cioè un valore quasi identico col nostro; invece dai dati di Dale e Gladstone (Pogg. Ann. CVIII, 634) si ricava:

a 35° S = 1,0580

che è notevolmente superiore ad 1,0329 da noi trovato per la stessa temperatura.

Dilatometro N. 2. Per questo e pei due successivi il riempimento con fosforo secco fu fatto mediante l'apparecchio rappresentato dalla fig. 2.

Un largo tubo ad U munito di bolle, contiene del fosforo fino al livello ff e della bambagia nei bracci verticali al di sopra delle bolle; è immerso in un bagno d'acqua bollente e comunica da una parte col dilatometro DD′ già pieno d'acido carbonico e dall'altra mediante un robinetto a tre vie comunica ora colla macchina pneumatica ed ora con un buon essiccatore che mette capo ad una bottiglia a sviluppo d'acido carbonico. Dopo aver fatto parecchie volte il vuoto e lasciato rientrare l'acido carbonico secco, s'immergeva il dilatometro in un bagno d'acqua fredda, si apriva in a e vi si introduceva un bastone di fosforo precedentemente raschiato a bassa temperatura e bene asciugato. Dipoi si continuava per un gran numero di volte a pompare ed a lasciar rientrare il gas secco: in seguito si scaldava a 60° circa il bagno entro cui era posto il dilatometro e si faceva in modo che il fosforo in D′ si fondesse a poco a poco e scendesse in D: introdotta la quantità voluta di fosforo e tolto il bagno B si faceva solidificare il fosforo prima in D′ e poi in D raffreddando il dilatometro con carta inzuppata d'etere, indi con un colpo di fiamma si chiudeva il cannello in c.

Così riempito e chiuso il dilatometro, si pesava e poi s'incominciavano le altre misure che si fecero di 5 in 5 gradi ascendendo e di 10 in 10 discendendo.

Quando dal dilatometro si voleva togliere un po' di fosforo per poter in seguito passare a temperatura più elevata, si procedeva così: fatto solidificare il fosforo si apriva il dilatometro staccando

un piccolo pezzo dalla parte superiore del cannello dov'era la chiusura, s'introduceva nel cannello un sottilissimo tubo di rame che conduceva una corrente continua e rapida di acido carbonico ben secco, si faceva fondere il fosforo indi s' immergeva il dilatometro nel bagno scaldato a conveniente temperatura; ciò fatto si toglieva il tubicino di rame e s' introducevano successivamente nel cannello dei fili di platino su ciascuno dei quali era avvolto a strette spire un filo di refe: in questo modo si poteva estrarre a poco a poco il fosforo che si voleva. Alla fine si ripuliva perfettamente il cannello e dopo d'averlo riempito ancora d' acido carbonico condottovi dal solito tubicino, lo si chiudeva alla lampada.

Ad evitare che la pressione interna crescesse di troppo quando si portava il dilatometro a temperatura sempre più elevata, di tanto in tanto senza estrarre la boccetta dal bagno, si apriva alla fiamma l' estremità superiore del cannello ed una volta stabilito così l'equilibrio tra la pressione interna e l' esterna, continuando l'azione della fiamma si richiudeva immediatamente. Fatta questa operazione (durante la quale si lasciava aumentare la temperatura del bagno per evitare che nel dilatometro penetrasse aria) si prendevano ancora gli ultimi due punti osservati prima d' aprire; ed alla fine di tutte le letture si ripesava l'apparecchio. Non abbiamo mai trovato la menoma differenza nè tra le letture fatte ad una stessa temperatura prima d' aver aperto e dopo aver richiuso il cannello, nè tra le pesate: il che prova che la pressione interna, quantunque giungesse il più delle volte a superare notevolmente la esterna, tuttavia non esercitava influenza sensibile sulle misure.

Il dilatometro N. 2 avendo il cannello un po' corto e molto stretto rispetto alla capacità del recipiente inferiore, ci obbligò a fare otto operazioni che complessivamente si estendono da 37° a 275°. Il peso reale del fosforo contenuto nell'apparecchio variò da gr.17,4153 (I operaz.), a gr. 15,6585 (VIII operaz.).

A 220° il fosforo cominciò a colorirsi : a 250° aveva una tinta rossa abbastanza intensa: al di sopra di 250° le letture si fecero con difficoltà perchè formavansi bollicine gassose che interrompevano la colonna liquida nel cannello. In conclusione i dati corrispondenti alle temperature superiori a 250° meritano molto minor fiducia degli altri. Ecco i risultati avuti:

Dilatometro N. 2.

R = 11323,0

Peso reale del fosforo . . . . da gr.17,4153 a gr.15,6585.

TEMPERATURA CORRETTA t	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI w MEDIO PER 1° Δ
40°	0,568 455	0,000 300
50	571 454	300
60	574 451	304
70	577 487	307
80	580 558	309
90	583 646	312
100	586 762	316
110	589 924	320
120	593 120	323
130	596 354	329
140	599 643	334
150	602 986	338
160	606 365	343
170	609 796	347
180	613 269	350
190	616 765	352
200	620 285	355
210*	523 837	358
220	627 422	361
230*	631 028	366
240*	634 689	371
250	638 397	374
260*	542 138	378
270*	645 921	384
275	647 840	

* I valori di w corrispondenti a queste temperature furono interpolati.

Dilatometro N. 3.

R = 2901,2

Peso reale del fosforo . . . { 1ª operaz. gr. 13,4589 ; 2ª » 12,2026 }

TEMPERATURA CORRETTA t	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
15°	0,561 257	0,000 295
20	562 732	296
30	565 695	297
40	568 669	298
50	571 651	301
60	574 659	303
70	577 686	305
80	580 734	308
90	583 811	311
100	586 924	316
110	590 080	320
120	593 285	325
130	596 535	331
140	599 840	335
150	603 194	339
160	606 587	344
170	610 028	337
180	613 400	350
190	616 903	355
200	620 455	361
210	624 068	367
220	627 738	357
230	631 310	346
240	634 768	325
250	638 019	317
260	641 189	

Questo dilatometro essendo munito di cannello più lungo, e più largo, con due sole operazioni abbiamo potuto percorrere tutta la scala da 15° a 260°.

La seconda operazione incomincia a 180°. Essa durò circa 12 ore e per tutto questo tempo il dilatometro fu tenuto a bella posta continuamente nel bagno: potè formarsi così una notevole quantità di fosforo rosso, ed è perciò che i valori di Δ sempre crescenti fino a 220°, al di sopra di questa temperatura diminuiscono molto rapidamente.

Terminata la seconda operazione, si lasciò raffreddare lentamente il bagno ed il giorno successivo si fecero nuove determinazioni che diedero questi risultati:

TEMPERATURA CORRETTA t	VOLUME SPECIFICO w
210°	0,615 952
220	619 440
230	623 520
240	628 491
250	632 457
260	636 510
270	640 865

I quali messi in confronto coi precedenti provano che il fosforo ordinario nel trasformarsi gradatamente si contrae: cosa del resto dimostrata già da Schroetter (l. c.) e confermata recentemente da Troost e Hautefeuille (Ann. Ch. et Phys. V, t. 2, p. 157).

Dilatometro N. 4. Si fece una sola operazione e si presero i punti a 50°, 100°, 150°, 200°, 225°, 250°, 275°. Il dilatometro fu dapprima tenuto a 50° indi portato bruscamente a 100°; dopo tre minuti il livello del fosforo incominciò già a tenersi invariabile, dopo altri 10 minuti si rimise il dilatometro nel bagno a 50°. In seguito lo si immerse in un secondo bagno già scaldato a 150° ve lo si lasciò 10 minuti indi lo si passò nuovamente nel primo bagno a 50°. Così si procedette anche pei punti successivi, se non che per questi ultimi il dilatometro fu lasciato nel bagno soli 7 mi-

nuti, tempo del resto più che sufficiente per istabilirsi l'equilibrio di temperatura.

Fino a 225° il fosforo non si colorò menomamente: a 250° acquistò un leggero color rosso che a 275° divenne molto intenso. L'ultima osservazione a 50° non si potè fare perchè il liquido s' era contratto fin sotto l' origine del cannello lasciando questo fortemente tappezzato di fosforo rosso.

Ecco i risultati:

Dilatometro N. 4.

R = 2553,1

Peso reale del fosforo gr.11,2795

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w
50°	17,0	0,571 30
100	82,0	586 55
150	153,0	603 24
200	224,5	620 15
225	262,5	629 15
250	300,0	638 06
275	340,0	647 62

Fatta l'osservazione a 250° e rimesso il dilatometro nel bagno a 50°, si lessero sul cannello non già 17 divisioni ma sole 13,5. Una piccola parte di questa differenza devesi ad un po' di fosforo che in forma di goccioline minutissime era rimasto aderente alla parte superiore del cannello: il resto è dovuto ad una reale contrazione subita dal fosforo. Volendo poi correggere convenientemente il valore di w a 250°, bisogna tener conto altresì del fatto che la contrazione è avvenuta in parte nel periodo del riscaldamento ed in parte durante il raffreddamento successivo ; crediamo non essere troppo lungi dal vero ritenendo che la contrazione reale fino

al momento della lettura a 250° non sia di divisioni 3,5 bensì di 2 circa. Ammessa questa contrazione e correggendo in conformità alla medesima il volume specifico, si avrebbe

$$\text{a } 250^\circ \ldots\ldots \ w = 0{,}638\,50$$

che supera appena di 0,0001 il valore trovato col dilatometro N. 2.

Quantunque riconosciamo noi medesimi che i risultati di questa prima serie di determinazioni fatte con fosforo non abbastanza puro, non servano ad altro se non a stabilire un confronto con quelli della seconda serie che fra poco esporremo e con quelli di altri sperimentatori, tuttavia li abbiamo voluto rappresentare colle seguenti formole e riassumere nella successiva tavola.

Il volume specifico del fosforo solido è molto bene rappresentato dalla relazione:

$$(1) \qquad w_t = w_0 + 0{,}000\,1955t$$

e quello del fosforo liquido lo è dalla:

$$(2) \qquad w_t = w_{50} + 0{,}000\,301\,(t - 50) + 0{,}000\,000\,160\,(t - 50)^2$$

La tavola che segue contiene i valori dedotti dalle precedenti formole: è facile vedere che tra questi valori ed i singoli valori delle quattro determinazioni vi ha soddisfacente concordanza.

Tavola che dà il volume specifico ed il peso specifico del fosforo ordinario del commercio

FOSFORO SOLIDO

TEMPERATURA CORRETTA t	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ	PESO SPECIFICO p
0°	0,541 95		1,845 19
		0,000 195	
10	543 90		838 56
		196	
20	545 86		831 97
		195	
30	547 81		825 43
		196	
40	549 77		818 94
		195	
44	550 55		816 36

FOSFORO LIQUIDO

TEMPERATURA CORRETTA t	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI w MEDIO PER 1° Δ	PESO SPECIFICO p
15°	0,561 15	0,000 289	1,782 05
20	562 59	292	777 49
30	565 51	295	768 32
40	568 46	298	759 14
50	571 44	302	749 97
60	574 46	305	740 77
70	577 51	308	731 57
80	580 59	311	722 39
90	583 70	314	713 21
100	586 84	318	704 04
110	590 02	321	694 86
120	593 23	325	685 69
130	596 48	328	676 50
140	599 76	332	667 33
150	603 08	336	658 15
160	606 44	340	648 97
170	609 84	344	639 77
180	613 28	348	630 58
190	616 76	352	621 38
200	620 28	356	612 18
210	623 84	359	602 98
220	627 43	363	593 80
230	631 06	367	584 63
240	634 73	371	575 47
250	638 44	375	566 32
260	642 19	379	557 17
270	645 98	383	548 04
275	647 89		543 47

Coefficiente di dilatazione del fosforo. Pel fosforo solido, prendendo come unità il volume specifico a 0° dato dalla tavola precedente, il coefficiente di dilatazione cubica è

$$k = 0{,}000\ 3607.$$

E pel fosforo liquido assumendo come unità il volume specifico a 50°, dato dalla tavola medesima, il coefficiente della dilatazione assoluta medio da 50° a t° è

$$k' = 0{,}000\ 523 + 0{,}000\ 000\ 315\ (t - 50).$$

SECONDA SERIE DI DETERMINAZIONI

Le determinazioni di questa seconda serie, vennero fatte con fosforo distillato ed usando otto dilatometri diversi.

La seguente tavola contiene le costanti dei dilatometri adoperati; cioè le capacità C_0 e c_0 del recipiente e di una piccola divisione del cannello a 0°, il rapporto R fra queste due capacità ed i valori di a e b che entrano nella formola $k = a + bt$ del coefficiente di dilatazione del vetro.

Costanti dei dilatometri

DILATO-METRO	C_0	c_0	R	a	b
N. 5	24, 458 10	0, 001 7159	14 253,8	0, 000 02816	0,000 000 0181
6	20, 399 74	0, 002 0880	9 770,0		
7	9, 965 14	0, 000 8880	11 222,0	0, 000 02507	0,000 000 01864
8	9, 869 10	0, 000 8716	11 323,0		
9	10, 510 32	0, 003 0285	3 470,5	0, 000 0285	0,000 000 019
10	11, 623 24	0, 003 5223	3 299,9		
11	5, 624 16	0, 002 4839	2 264,2		
12	7, 048 10	0, 004 2018	1 677,4		

Le costanti dei numeri 5, 7, 8, 9 e 10 furono determinate con mercurio puro fatto ripetutamente bollire entro i dilatometri stessi; quelle degli altri lo furono con acqua priva d'aria.

I dilatometri N. 5 e N. 6 costruiti dal Dr. Geissler di Bonn, servirono pel fosforo in presenza dell'acqua: i valori di k determinati direttamente pel solo N. 5 furono applicati anche all'altro.

I dilatometri N. 7 e N. 8 costruiti da Golaz di Parigi erano dello stesso vetro e lavorati perfettamente nello stesso modo: per ambedue si trovarono quasi identici i valori di k, e noi abbiamo definitivamente assunto per l'uno e per l'altro le medie dei valori trovati.

Gli ultimi quattro dilatometri sono d' un vetro piuttosto sottile e facilmente fusibile: essi furono costruiti da noi nello stesso tempo e nello stesso modo; ma i valori di k che si ebbero pei medesimi sono notevolmente discordanti fra loro. Però anzicchè assumere per ciascuno il valore direttamente trovato, abbiamo preferito prendere la media dei valori ottenuti operando non solo con essi ma eziandio con ben altri venti dilatometri tutti costruiti collo stesso vetro e nello stesso modo di questi quattro e che durante le nostre esperienze si ruppero ora in una ora in altra delle molte operazioni alle quali vennero sottomessi.

La distillazione del fosforo si fece in una camera quasi al buio e si adoperò l' apparecchio rappresentato dalla fig. 3 Tav. II.

Riempito tutto l'apparecchio con acido carbonico secco, si poneva nel pallone A una certa quantità (circa 300 gr.) di fosforo ben secco e freddo; si faceva entrare pel tubo E una corrente d'idrogeno che aveva già attraversato un buon essiccatore (1); si lasciava passare l'idrogeno almeno un paio d'ore e frattanto si scaldava moderatamente tutto l'apparecchio da A′ al tubo m per meglio eliminare l'umidità; indi senza interrompere la corrente d'idrogeno, s'incominciava a distillare il fosforo dal pallone A in A′ fino a che fosse rimasto nel primo $\frac{1}{4}$ circa del fosforo messovi dapprincipio. Dipoi si distillava da A′ raccogliendo le prime porzioni piuttosto abbondanti, in un recipiente apposito applicato in b; indi si sospendeva la distillazione ed al recipiente in cui erano raccolte le prime porzioni di fosforo, si sostituiva il dilatometro precedentemente essiccato e riempito d'acido carbonico; poscia senza

(1) Il nostro essiccatore consisteva in tre bottiglie con acido solforico concentrato e quattro lunghi tubi con cloruro di calcio.

mai interrompere la corrente d'idrogeno si ricominciava a distillare e si raccoglieva nel recipiente superiore D' una quantità di fosforo un po' maggiore di quella necessaria pel dilatometro.

Ciò ottenuto si sospendeva ancora la distillazione, e fatto solidificare il fosforo in D', si staccava il primo dilatometro, che si chiudeva subito, e ad esso se ne sostituiva un altro. Una volta sola abbiamo potuto riempire successivamente tre dilatometri: d'ordinario se ne riempivano due, e qualche volta uno solo.

Il fosforo raccolto in D' si faceva poi scendere in D, scaldando e raffreddando alternativamente senza mai aprire il dilatometro: ed introdotta in D la quantità voluta, si faceva solidificare indi colla fiamma si chiudeva il cannello in c.

I dilatometri N. 11 e N. 12 non furono riempiti direttamente come gli altri: per alcuni accidenti che quì è inutile menzionare, si dovette raccogliere il fosforo distillato in una larga canna barometrica, entro la quale fu poi conservato parecchie settimane all'oscuro. Quando si vollero riempire i dilatometri, si ruppe la canna sott' acqua e col fosforo avutone si procedette al riempimento seguendo precisamente il metodo già indicato pei dilatometri N. 2, 3 e 4 e rappresentato dalla fig. 2.

Il fosforo che servì pei dilatometri N. 6 e N. 8 e per la prima determinazione col N. 9 è proveniente dall'Inghilterra e lo diremo *fosforo (a)*: quello che servì per tutte le altre determinazioni è proveniente dalla Germania (Dr. Marquart) e lo diremo *fosforo (b)*.

Pel dilatometro N. 7 il fosforo fu distillato una sola volta usando una storta: per tutti gli altri fu successivamente distillato dai due palloni della fig. 3.

Il fosforo introdotto nei nostri dilatometri, allo stato liquido era sempre perfettamente limpido e presentava una tinta d'ambra giallo-verdognola estremamente leggiera.

Il nostro fosforo distillava costantemente a 278°,3 (temperatura corretta) essendo di circa mm.762,0 l' altezza barometrica ridotta a 0°: la colonna sporgente del termometro era di soli 5 gradi (1).

Il punto di fusione del fosforo da noi distillato, si trovò sempre tra 44°,4 e 44°,5 e fu determinato col metodo dei soliti tubicini sottili.

(1) Nella misura della pressione si tenne conto anche dell'altezza dello strato d'acido solforico che l'idrogeno doveva attraversare nella bottiglia G prima di disperdersi fuori del laboratorio.

Coi dati dell'esperienza si costruirono le solite curve grafiche aventi per ascisse le temperature già corrette e per ordinate le indicazioni dei dilatometri: da queste curve si dedussero di 5 in 5 gradi i valori di n (numero delle divisioni sul cannello) che servirono a calcolare il volume specifico w del fosforo secondo la formola:

$$w = \frac{(R+n)(1+kt)c_0}{P},$$

nella quale P è il peso reale del fosforo contenuto nel dilatometro.

Però nel caso del fosforo in presenza dell'acqua (dilatometro N. 5. e N. 6) coi valori di n dedotti dalle curve si calcolò la capacità V del dilatometro fino ad n divisioni del cannello mediante la

$$V = (R + n)(1 + kt)c_0\,;$$

indi si determinò la parte V′ di questa capacità occupata dall'acqua, secondo la relazione

$$V' = Q.u$$

essendo u il volume specifico e Q il peso reale dell'acqua contenuta nell'apparecchio; ed infine si calcolò il volume specifico del fosforo mediante la

$$w = \frac{V - V'}{P}.$$

Nelle tavole seguenti sono raccolti i risultati ottenuti coi singoli dilatometri.

Dilatometro N. 5.

Fosforo (b) distillato due volte.

Peso reale del fosforo . . . . P = gr.39,9917

I. Peso reale dell'acqua . . . . Q = » 2,7083

Fosforo solido			
TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI w MEDIO PER 1° Δ
0°	14,0	0,544 450	0,000 203
5	35,5	545 467	199
10	57,0	546 460	198
15	79,0	547 450	203
20	102,0	548 467	206
25	125,7	549 497	212
30	150,5	550 559	207
35	175,0	551 593	206
40	199,7	552 621	

II. Q = gr.1,8213

Fosforo liquido			
t	n	w	Δ
25°	21,0	0,567 242	0,000 291
30	54,2	568 698	291
35	87,7	570 154	293
40	121,7	571 621	295
45	156,0	573 094	299
50	191,0	574 589	

Dilatometro N. 5.

III. Q = gr.1,5307

Fosforo liquido			
t	n	w	Δ
50°	21,5	0,574 659	
			0,000 292
55	55,5	576 119	
			304
60	91,0	577 641	
			312
65	127,5	579 200	
			310
70	164,0	580 751	
			309
75	200,5	582 297	

IV. Q = gr.1,2203

Fosforo liquido			
t	n	w	Δ
75°	15,5	0,582 303	
			0,000 298
80	50,2	583 792	
			308
85	86,2	586 334	
			317
90	123,2	586 917	
			323
95	161,0	588 530	
			328
100	199,2	590 115	

V. Q = gr.2,7539

Fosforo solido			
t	n	w	Δ
0°	40,0	0,544 425	. . . .

Dilatometro N. 6.

Fosforo (a) distillato due volte

Peso reale del fosforo . . . . P = gr.33,4497

I. Peso reale dell'acqua . . . . Q = » 2,2289

Fosforo solido			
TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
0°	21,0	0,544 525	
			0,000 215
5	36,5	545 602	
			201
10	51,5	546 606	
			207
15	67,3	547 641	
			210
20	83,6	548 693	
			212
25	100,4	549 751	

II. Q = gr.1,4312

Fosforo liquido			
t	n	w	Δ
30°	20,5	0,568 708	
			0,000 308
35	44,8	570 248	
			292
40	68,0	571 710	
			282
45	90,5	573 121	
			296
50	114,3	574 604	
			307
55	139,0	576 138	
			307
60	163,6	577 662	

Dilatometro N. 7.

Fosforo (b) distillato una volta

I. Peso reale del fosforo P =gr.17,3387

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
55°	11,8	0, 576 164	0, 000 305
60	40,0	577 689	306
65	68,2	579 219	306
70	96,5	580 746	307
75	124,9	582 284	307
80	153,4	583 829	310
85	182,0	585 379	

II. P = gr.17,1608

t	n	w	Δ
75°	4,1	0, 582 058	0, 000 316
80	33,0	583 638	317
85	62,0	585 222	318
90	91,1	586 815	319
95	120,3	588 414	321
100	149,6	590 018	322
105	179,0	591 629	

Dilatometro N. 7.

III. P = gr.16,9887

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
95°	6,8	0, 588 428	
			0,000 323
100	36,1	590 046	
			325
105	65,5	591 671	
			326
110	95,0	593 303	
			327
115	124,5	594 938	
			328
120	154,1	596 577	
			328
125	183,7	598 219	

IV. P = gr.16,6935

t	n	w	Δ
130°	9,6	0, 599 594	
			0,000 335
135	39,3	601 269	
			336
140	69,1	602 951	
			338
145	99,0	604 639	
			339
150	129,0	606 335	
			340
155	159,1	608 036	
			342
160	189,4	609 744	

Dilatometro N. 7.

V. P = gr.16,4006

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
165°	16,7	0,611 340	
			0,000 349
170	47,1	613 086	
			352
175	77,7	614 847	
			355
180	108,5	616 623	
			358
185	139,6	618 413	
			361
190	171,0	620 221	

VI. P = gr.16,1660

t	n	w	Δ
190°	7,6	0,620 196	
			0,000 375
195	39,7	622 070	
			376
200	71,9	623 952	
			378
205	104,2	625 842	
			380
210	136,9	627 740	
			381
215	169,5	629 646	
			383
220	202,3	631 561	

Dilatometro N. 8.

Fosforo (a) distillato due volte

I. Peso reale del fosforo P = gr.17,3387

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
70°	31,0	0,580 823	0,000 311
75	59,8	582 377	311
80	88,6	583 932	312
85	117,5	585 493	

II. P = gr.16,9496

t	n	w	Δ
80°	6,6	0,583 841	0,000 314
85	35,5	585 412	315
90	64,5	586 989	317
95	93,6	588 574	318
100	122,8	590 163	

III. P = gr.16,7666

t	n	w	Δ
110°	58,0	0,593 398	0,000 320
115	87,0	594 997	320
120	116,0	596 597	320
125	145,0	598 198	320
130	174,0	599 800	

Dilatometro N. 8.

IV. P = gr.16,5376

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
130°	18,0	0,599 854	0,000 330
135	47,5	601 505	331
140	77,1	603 161	332
145	106,7	604 819	332
150	136,4	606 481	332
155	166,0	608 143	

V. P = gr.16,3026

t	n	w	Δ
155°	4,0	0,608 210	0,000 339
160	33,8	609 905	340
165	63,7	611 605	341
170	93,7	613 313	343
175	123,9	615 030	345
180	154,2	616 754	

VI. P = gr.16,1146

t	n	w	Δ
180°	22,0	0,616 758	0,000 347
185	52,0	618 492	350
190	82,3	620 242	354
195	112,9	622 014	355
200	143,8	623 789	359
205	175,0	625 584	

Dilatometro N. 8.

VII. P = gr.15,8936

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
205°	17,9	0,625 618	
			0,000 363
210	49,0	627 431	
			365
215	80,1	629 255	
			367
220	111,5	631 091	
			370
225	143,1	632 940	

VIII. P = gr.15,5281

t	n	w	Δ
245°	5,6	0,640 507	
			0,000 361
250	35,8	642 314	
			346
260	93,1	645 776	
			342
270	149,5	649 193	

Dilatometro N. 9.

Prima determinazione

Fosforo (a) distillato due volte

I. Peso reale del fosforo P = gr.18,6030

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
40°	37,6	0,571 770	
			0,000 304
50	55,2	574 812	
			308
60	73,0	577 890	
			312
70	91,0	581 006	
			315
80	109,2	584 158	
			319
90	127,6	587 350	
			322
100	146,2	590 572	
			326
110	165,0	593 834	
			330
120	184,0	597 133	
			334
130	203,2	600 469	
			337
140	222,6	603 842	
			341
150	242,2	607 252	
			345
160	262,0	610 699	
			348
170	282,0	614 183	
			352
180	302,2	617 705	
			356
190	322,6	621 265	

Dilatometro N. 9.

II. P = gr. 17,4030

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
170°	40,0	0,614 194	
			0,000 349
180	58,7	617 681	
			353
190	77,6	621 208	
			357
200	96,7	624 775	
			361
210	116,0	628 382	
			365
220	135,5	632 030	
			369
230	155,2	635 716	
			373
240	175,1	639 443	
			373
250	195,0	643 174	
			367
260	214,5	646 840	
			341
270	232,5	650 248	
			288
280	247,5	653 133	

I valori di n per le temperature da 220° a 280° sono tali e quali furono forniti dall'osservazione. Volendo invece estendere anche per le temperature da 240° a 280° la legge secondo cui varia il valore di n da 170° a 240°, si avrebbero i seguenti risultati:

t	n	w	Δ
240°	175,1	0,639 443	
			0,000 377
250	195,2	643 210	
			381
260	215,5	647 017	
			385
270	236,0	650 864	
			389
280	256,7	654 751	

Fatta l'ultima lettura a 280°, si lasciò raffreddare lentamente il dilatometro entro il bagno, indi ridotta la temperatura a 170° si lessero sul cannello divisioni 25; cioè nel portare a 280° e nel successivo raffreddamento ebbe luogo una contrazione rappresentata da 15 divisioni del cannello. Ammettendo che circa $^2/_3$ di questa contrazione sieno dovuti al periodo del riscaldamento fino al momento della lettura a 280°, alle divisioni 247,5 lette a 280° se ne do-

vrebbero aggiungere altre 10 e si avrebbe così 257,5, che di poco differisce da 256,7 trovato estendendo fino a 280° la legge della dilatazione osservata da 170° a 240°.

Noi adottiamo definitivamente per le temperatutre da 250° a 280° i valori dedotti ammettendo la menzionata legge.

Dilatometro N. 9.

Seconda determinazione

Fosforo (b) distillato due volte

I. Peso reale del fosforo P = gr.19,3235

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
30°	154,8	0,568 670	
			0,000 287
40	172,0	571 536	
			294
50	189,6	574 473	
			300
60	207,6	577 475	
			307
70	226,0	580 543	
			313
80	244,8	583 678	
			320
90	264,0	586 880	
			328
100	283,6	590 163	

II. P = gr.17,7750

t	n	w	Δ
130°	33,4	0,599 392	
			0,000 321
140	51,0	602 605	
			328
150	69,0	605 890	
			336
160	87,4	609 248	
			343
170	106,2	612 679	
			350
180	125,4	616 183	
			358
190	145,0	619 760	
			365
200	165,0	623 411	
			372
210	185,4	627 135	
			380
220	206,2	630 932	

Dilatometro N. 10.

Fosforo (b) distillato due volte

Peso reale del fosforo P = gr. 20,5960

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	VOLUME DI W MEDIO PER 1° Δ
70°	88,9	0,581 530	0,000 308
80	105,8	584 612	312
90	122,9	587 735	316
100	140,2	590 892	318
110	157,6	594 074	322
120	175,2	597 294	326
130	193,0	600 553	328
140	210,9	603 832	332
150	229,0	607 152	336
160	247,3	610 508	339
170	265,8	613 895	344
180	284,5	617 340	347
190	303,5	620 814	355
200	322,7	624 362	357
210	342,1	627 932	361
220	361,7	631 542	365
230	381,5	635 190	368
235	391,5	637 033	

Dilatometro N. 11.

Fosforo (b) distillato due volte

Peso reale del fosforo P = gr.9,8616

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
50°	10,0	0,573 672	
			0,000 308
60	21,5	576 749	
			308
70	33,0	579 830	
			311
80	44,6	582 940	
			312
90	56,1	586 064	
			308
100	67,7	589 147	
			310
150	125,2	604 674 ?	
			287
200	183,2	619 010 ?	

Dilatometro N. 12.

Fosforo (b) distillato due volte

I. Peso reale del fosforo P = gr.13,3260

TEMPERATURA CORRETTA t	DIVISIONI SUL CANNELLO n	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ
50°	140,0	0,573 878	
			0,000 302
60	149,0	576 896	
			305
70	158,1	579 950	
			309
80	167,3	583 039	
			312
90	177,6	586 480	
			316
100	187,0	589 640	
			326
125	211,0	597 719	
			337
150	236,0	606 140	
			351
175	262,0	614 907	
			352
200	288,0	623 702	

Dilatometro N. 12.

II. $P = gr. 11,0230$

t	n	w	Δ
150°	33,6	0,605 803	
175	57,0	614 619	0,000 353
200	81,0	623 675	362
225	106,6	633 330	386
250	131,6	642 803	379
275	156,0	652 095	372
250	132,8 *	643 230	396
275	159,6 *	653 375	406

* Questi ultimi due valori furono ottenuti estendendo fino a 250° e 275° la legge secondo cui varia n da 150° a 225°.

I dilatometri N. 5 e N. 6 che hanno servito pel fosforo solido e liquido in presenza dell' acqua, si trovavano in condizioni veramente eccellenti, non solo riguardo al grande valore di R (rapporto tra la capacità del recipiente e quella d' una divisione del cannello), ma ben anche riguardo alla piccolezza della massa d'acqua rispetto alla massa del fosforo che s' introdusse nei dilatometri. Infatti mentre nell'esperienze analoghe di Kopp il rapporto tra il peso dell'acqua e quello del fosforo in un caso fu di 1 : 2,9 ed in un altro di 1 : 4,5; nelle nostre esperienze fu in media di 1 : 21,8 pel N. 5 e di 1 : 18,3 pel N. 6.

La quasi perfetta coincidenza tra le due determinazioni fatte a 0° col N. 5, l'una appena riempito lo stromento e l'altra dopo averlo portato a 100°, provano che il fosforo e l'acqua non contenevano tracce sensibili di gas.

Sperimentando col dilatometro N. 6, quando il fosforo era ancora solido, ci accorgemmo della presenza di bollicine gassose a derenti alla superficie di separazione del fosforo coll'acqua: per e liminarle abbiam dovuto far fondere il fosforo e tenere il dilato metro parecchie ore a 100°: scomparse le bollicine gassose si fec

la II operazione (fosforo liquido da 30° a 60°), che fu l'ultima perchè di poi il dilatometro si ruppe.

Le differenze tra i risultati avuti con questo stromento e quelli del N. 5, pel fosforo liquido sono quasi insignificanti, ma pel fosforo solido la differenza che è piccola a 0° va poi gradatamente crescendo col crescere della temperatura. Questo comportamento devesi a parer nostro non all' essere il fosforo di diversa provenienza, bensì alle summenzionate bollicine gassose: pertanto riteniamo come più attendibili i valori ottenuti col N. 5.

Indicando ancora con S il rapporto tra il volume specifico del fosforo liquido e quello del fosforo solido alla stessa temperatura, dalle operazioni fatte col N. 5 risulta:

a	25°	S = 1,03229
	30°	1,03295
	35°	1,03365
	40°	1,03438
	44°	1,03497

Anche i dilatometri N. 7 e N. 8, avuto riguardo al gran valore di R, si trovavano in buone condizioni: il solo difetto che presentavano era quello di richiedere un gran numero di operazioni. Quantunque il fosforo anche per questi due dilatometri fosse di diversa provenienza e pel N. 7 fosse stato distillato una sola volta, pure i risultati avuti sono molto concordanti fra loro e concordanti altresì con quelli dei due precedenti. Infatti trascurando le osservazioni al di sopra di 200°, le maggiori differenze fra i valori ottenuti coi quattro stromenti di rado superano due unità nella 4ª decimale.

Altrettanto non possiamo dire degli altri dilatometri: ad esempio le due determinazioni fatte col N. 9 in parecchi casi differiscono fra di loro persino di un'unità e mezzo nella 3ª decimale; e press'a poco si può dire lo stesso delle determinazioni col N. 10 paragonate con quelle fatte coi N. 11 e 12. Però le medie delle cinque determinazioni eseguite con questi ultimi quattro dilatometri non differiscono mai di più di due unità nella 4ª decimale dalle corrispondenti medie dei dilatometri precedenti.

Il volume specifico del fosforo solido, prendendo in considera-

zione solamente i risultati avuti col N. 5, che come già notammo sono i più attendibili, è molto bene rappresentato dalla

$$\text{(I)} \qquad w_t = w_0 + 0{,}000\,200t + 0{,}000\,000\,115t^2$$

I coefficienti numerici di questa relazione si determinarono molto speditamente col metodo dei minimi quadrati procedendo come uno di noi insieme con Paternò ha già minutamente esposto (Gazz. Chim. Ital. III, p. 551); se non che per temperature fondamentali invece di 0°, 25°, 50°, 75° e 100° si assunsero pel fosforo solido 0°, 10°, 20°, 30° e 40°.

Pel fosforo liquido abbiamo tenuto conto solamente delle determinazioni fatte coi dilatometri N. 5, 6, 7 e 8. I valori medii di queste determinazioni superano di meno di un'unità nella 4ª decimale i corrispondenti valori medii avuti tenendo conto di tutte le nove determinazioni fatte col fosforo distillato ed attribuendo uno stesso peso a ciascuna di esse: siccome però i dilatometri N. 5, 6, 7, 8 erano molto più sensibili degli altri e diedero risultati molto concordanti fra loro, così non v'ha dubbio che ad essi devesi attribuire un peso non poco superiore a quello dei successivi; ed in questo caso la differenza sopra citata si ridurrebbe solamente a qualche unità nella 5ª decimale. Però crediamo superflua ogni ulteriore discussione sul modo di assegnare alle singole determinazioni un conveniente peso, in quantochè l'andamento generale del fenomeno rimane sensibilmente inalterato pur modificando di qualche unità nella 5ª decimale i valori assoluti del volume specifico. D'altra parte è facile scorgere dai dati numerici raccolti nelle precedenti tavole, che i valori assoluti del volume specifico sono sicuri solamente sino alla 4ª decimale; e se noi calcolando ci siamo estesi sino alla 6ª ciò fu solo per ottenere con maggiore precisione i valori dell' aumento Δ, variabile che caratterizza in modo convenientissimo il fenomeno della dilatazione.

La formola che dà il volume specifico del fosforo liquido a t° è la seguente:

$$\text{(II)} \quad w_t = w_{50} + 0{,}000\,2969\,(t - 50) + 0{,}000\,000\,2115\,(t - 50)^2$$

Anche i due coefficienti numerici che entrano in questa furono ottenuti col metodo dei minimi quadrati procedendo nel solito modo,

però invece di cinque temperature fondamentali se ne assunsero otto. Ecco del resto i valori dai quali siamo partiti:

TEMPERATURA CORRETTA	VOLUME SPECIFICO
50°	0,574 624
75	582 283
100	590 103
125	598 136
150	606 405
175	614 938
200	623 869
225	633 213

Diamo qui i valori del volume specifico e del peso specifico calcolati colle formole (I) e (II).

Tavola che dà il volume specifico ed il peso specifico del fosforo puro.

FOSFORO SOLIDO

TEMPERATURA CORRETTA t	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ	PESO SPECIFICO p
0°	0,544 438		1,836 76
		0,000 2012	
10	546 450		829 99
		2034	
20	548 484		823 21
		2057	
30	550 541		816 39
		2080	
40	552 622		809 55
		2098	
44	553 641		806 81

Tavola che dà il volume specifico ed il peso specifico del fosforo puro.

FOSFORO LIQUIDO

TEMPERATURA CORRETTA t	VOLUME SPECIFICO w	AUMENTO DI W MEDIO PER 1° Δ	PESO SPECIFICO p
20°	0,565 907	0,000 2863	1,767 08
30	568 770	2906	758 18
40	571 676	2948	749 24
50	574 624	2991	740 27
60	577 615	3033	731 26
70	580 648	3076	722 21
80	583 724	3118	713 14
90	586 842	3161	704 04
100	590 003	3203	694 90
110	593 206	3246	685 75
120	596 452	3288	676 58
130	599 740	3331	667 39
140	603 071	3373	658 18
150	606 444	3416	648 96
160	609 860	3458	639 72
170	613 318	3501	630 48
180	616 819	3543	621 22
190	620 362	3586	611 96
200	623 948	3628	602 70
210	627 576	3671	593 43
220	631 247	3713	584 17
230	634 960	3756	574 90
240	638 716	3798	565 64
250	642 514	3841	556 39
260	646 355	3883	547 14
270	650 238	3926	537 90
280	654 164		528 67

Coi valori di w dedotti dalle (I) e (II) si è costruita la curva *mn* pel fosforo solido e la *MN* pel fosforo liquido (Tav. II): le quali quantunque tracciate in iscala alquanto piccola, danno un'idea sufficientemente esatta della regolarità con cui procede la dilatazione del fosforo non ancora trasformato. È evidente che per la natura stessa delle formole (I) e (II) l'andamento di Δ è rappresentato da linee rette ($m'n'$, $M'N'$).

Dalle stesse formole si deducono altresì i valori del coefficiente medio di dilatazione.

Pel fosforo solido si ha da 0° a t° (valor medio per 1°):

$$\text{(III)} \qquad k = 0{,}000\,3674 + 0{,}000\,000\,211\,t;$$

e pel fosforo liquido, da 50° a t° (valor medio per 1°):

$$\text{(IV)} \qquad k = 0{,}000\,5167 + 0{,}000\,000\,370\,(t - 50).$$

Dalla (III) si ricava:

da 0° a 40° . . . k = 0,000 376
pel fosforo non distillato trovammo . . . 0,000 361
e Kopp ottenne 0,000 383

Dalla (IV) si ha:

da 50° a 60°. . . k = 0,000 520
pel fosforo non distillato trovammo. . . . 0,000 526
e Kopp ottenne 0,000 506

Infine calcolando coi dati forniti dalla (I) e (II) il rapporto S tra il volume specifico del fosforo liquido ed il volume specifico del fosforo solido alla stessa temperatura, si ha:

a 20°	S = 1,03177
25°	1,03244
30°	1,03311
35°	1,03379
40°	1,03448
44°	1,03504

Questi valori superano appena di circa un' unità nella 4ª decimale quelli trovati direttamente col N. 5; e di circa otto unità nella 4ª quelli trovati pel fosforo non distillato.

In un'altra determinazione fatta con fosforo distillato due volte ed usando un dilatometro quasi uguale al N. 5 ed in condizioni simili abbiamo ottenuto

$$\text{a} \quad 40^{\circ} \qquad S = 1{,}034\,44.$$

Dalle esperienze di Ermann, alla temperatura di fusione, ch'egli pone a 30°,6 R. (38°,2 C.), risulta S = 1,032; e Kopp, come già dicemmo, a 44° ebbe 1,0343.

Dal Gabinetto fisico dell'Università di Palermo, novembre 1874.

Dell'azione del solfo sull'acqua e sul carbonato calcico;

del prof. TULLIO BRUGNATELLI
e Dr. PIETRO PELLOGGIO

Nella precedente nostra nota intorno all'azione del solfo sull'acqua e sui carbonati terrosi (Resoconti del R. Istituto Lombardo serie II vol. VII fasc. IX) abbiamo promesso di continuare le nostre ricerche, e di dimostrare sperimentalmente, se l'ossigeno dell'aria prenda parte alle reazioni ivi descritte. Ora crediamo di poter affermare, che alle sopradette reazioni l'ossigeno atmosferico non prende parte alcuna.

Ci sia lecito prima di tutto di ripetere, che ogni qualvolta il solfo trovasi a contatto coll'acqua sola, ovvero eziandio col carbonato di calce, si forma un acido inferiore del solfo (1).La quantità prodotta d'un tale acido varia a norma delle circostanze, e cioè è maggiore se si mantiene la miscela a temperatura elevata per alcun tempo; così piccola invece, quando si agisca a freddo, che conviene spesse volte concentrare il liquido filtrato, onde avere ben chiara la dimostrazione della presenza dell'acido suddetto. Certo

(1) Adoperiamo ora una tale locuzione, perchè ci accorgemmo, che in talune circostanze si forma l'acido pentationico e fra non molto indicheremo con esattezza, quando abbia origine quest'ultimo acido, quando invece l'iposolforoso.

si è che nei liquidi provenienti dalle esperienze suindicate, resi limpidi per filtrazione, concentrati se occorre, l'idrogeno nascente (adoperato nel modo descritto nei Zeitschrift für analitische Chemie vol. III, p. 146 e vol. VII, p. 193), determina lo sviluppo dell'acido solfidrico; il vapore di bromo, la precipitazione del sofato di barite, se dianzi si era aggiunto alcunchè di cloruro di bario, ed infine si possono ottenere le altre più note reazioni degli acidi iposolforoso o pentationico, come ad esempio quella sul nitrato di argento.

La formazione dell'acido solforico nelle miscele di solfo ed acqua, ovvero di solfo, acqua e carbonato calcare è successiva a quella dell'acido inferiore del solfo; talora non si può riconoscerne la presenza che dopo moltissimi giorni in altri casi specialmente quando interviene il carbonato calcare, dopo alcuni soltanto.

Sembra che lo stato di divisione delle materie influisca assai, tantochè ci sorse dubbio, che il fenomeno si possa paragonare a quello manifestato dai carbonati alcalini sul metalloide; fatta ragione della solubilità dei corpi stessi esssendo noto, che anche il carbonato calcico sia lievissimamente solubile, principalmente se preparato artificialmente, com'era il nostro.

Abbiamo infatti invertito lo stato di soluzione dei corpi reagenti, e cioè disciolto del solfo sia nel solfuro di carbonio purificato, sia nella benzina pura ed abbiam posta una tale soluzione a contatto tanto dell' acqua pura che commista al carbonato di calcio puro. Allora in brevissimo tempo ottenemmo tanto l'acido inferiore del solfo in quantità notevole, quanto l'acido solforico, e cioè a freddo questo venne reso manifesto dal cloruro di bario anche in meno di ventiquattr'ore, a caldo appena dopo alcune ore d'ebollizione.

Poichè peraltro la quantità d'acidi del solfo ottenuti è sempre così piccola da render necessarii squisiti reagenti per svelarli, volemmo anche assicurarci, che le indicate reazioni non accadono a cagione dell'intervento degli alcali del vetro; perciò le ripetemmo con vasi di platino, e non ebbimo variazione nei risultati.

L'acido solforico o quello inferiore del solfo, nei casi in cui interveniva un solvente di questo, si svelavano dopochè dal liquido, compiuta l'esperienza, erasi scacciato tutto il solvente stesso il quale da solo non ci diede mai indizio di quegli acidi. Ci sia lecito poi di soggiungere che ci assicurammo sempre della purezza dei reattivi, e che le esperienze vennero *quasi sempre* ripetute con solfo cristallizzato, con solfo insolubile nel solfuro di carbonio e coi fiori di solfo.

Ora ecco quali sono i fatti, che dimostrano come l'ossigeno atmosferico non partecipi in alcun modo alla ossidazione del solfo nelle circostanze da noi esposte.

La formazione dell'acido solfidrico per l'azione del solfo sull'acqua bollente, specialmente quando il solfo trovasi disciolto nel solfuro di carbonio e commisto ad acqua e carbonato calcico era già un indizio sufficiente per permetterci di dichiarare, che l'ossigeno atmosferico non ha parte nel fenomeno di ossidazione del solfo.

Però il quesito può essere studiato in varie altre maniere.

Collocammo entro palloni muniti di tubo adduttore, il cui termine libero era immerso nel mercurio, la solita miscela pastosa di acqua e solfo ovvero di acqua, solfo e carbonato calcare. Anche dopo moltissimi giorni, poichè la temperatura riducevasi alla iniziale, il volume del gaz non vedevasi variato punto, mentre nel liquido erasi già formato non soltanto l' acido inferiore del solfo ma anche alquanto acido solforico.

Evidentemente avremmo dovuto notare una diminuzione nel volume dell'aria atmosferica, se l' ossigeno di questa si fosse unito al solfo.

Entro ad un buon numero di palloni della capacità di un litro collocammo miscele composte di solfo sia cristallizzato e ridotto poi in fina polvere, sia amorfo, sia in fiori ed acqua; ovvero di solfo, acqua e carbonato calcare, indi chiudemmo alla lampada quei palloni, parte dei quali vennero lasciati durante una quindicina di giorni alla temperatura ordinaria, altri a quella di 50° all'incirca.

Simili miscele venner messe in tubi chiusi, e scaldate a 100°. durante ventiquatr'ore.

Abbiamo quindi esaminata la composizione dell'aria contenuta tanto in quei palloni, quanto nei tubi, e trovammo che non differiva dalla normale, sebbene la materia contenutavi manifestasse le reazioni di un acido inferiore del solfo e per lo più anche quella dell'acido solforico.

Non notammo la presenza, nemmeno in minima dose dell'acido carbonico: questo, nelle miscele contenenti il carbonato, doveva certamente essersi isolato, ma con ogni probabilità si unì quindi al carbonato eccedente, onde formare del bicarbonato.

In seguito, poichè avemmo notata la rapida ossidazione del solfo disciolto, ed in contatto coll' acqua, o con questa ed il carbonato

calcico, procedemmo ad esperienze ancora più concludenti, che escludono cioè ogni cagione di errore. Collocammo le solite miscele entro palloncini, però l'acqua era molto più abbondante, e privata d'aria mediante una prolungata ebollizione; il solfo era stato rapidamente lavato con acqua bollita. Aggiungemmo poi in taluni palloncini alquanto solfuro di carbonio, in altri della benzina; l'atmosfera nei recipienti era tutta d'acido carbonico puro. In tali circostanze gli acidi del solfo si manifestarono in tempo relativamente breve, e cioè in ventiquatr'ore operando a freddo, in poche ore se le miscele erano tenute all'ebollizione. In queste esperienze l'ossigeno venne certamente somministrato dall'acqua, perocchè non è possibile il supporre, che all'ossidazione del metalloide abbia contribuito l'ossigeno del carbonato calcico. Notisi inoltre che l'esperienza riesce anche col solo solfo, acqua e benzina o solfuro di carbonio, ed altresì non solo col solfo ordinario, ma con quello ottenuto per cristallizzazione nel solfuro di carbonio.

Ad un uguale risultato si giunge, quando riscaldisi del solfo sino a 150° avendo cura di mantenere il palloncino ripieno di vapor acqueo. Il solfo trattiene dell'acido solforico; l'acqua, che distilla, contiene solfo infinitamente diviso, ed acido iposolforoso. In questo caso l'acqua non si può render limpida per filtrazione, se non quando si mescoli a cloruro ammonico, o si bagni il filtro ripetutamente con una soluzione di questo sale.

È da molti ammesso, e si legge nei trattati di chimica, che anche i metalli più ossidabili a freddo non sieno attaccati dall'ossigeno, e che occorre l'umidità per convertirli in ossidi. Il solfo non differisce in ciò da quei corpi, anzi rende ragionevole il ripetere la suindicata esperienza, ed il completarla studiando, se una miscela di ossigeno e di umidità per l'azione dei metalli alcalini si privi a freddo, di tutto l'ossigeno, ovvero se soltanto l'acqua rimanga decomposta.

Ci parve poi cosa interessante l'invertire l'esperienza, e cioè far reagire insieme il solfo e la benzina ben secchi.

La miscela venne mantenuta all'ebollizione durante un'ora e mezza coll'aiuto d'un refrigerante ascendente mentre una corrente d'ossigeno puro e secco attraversava l'apparecchio. Distillammo poscia la benzina. Il solfo residuo venne posto a contatto coll'acqua la miscela rapidamente filtrata e ricercati gli acidi del solfo nel liquido limpido. Occorse una notevole concentrazione per riconoscere una minima traccia di acido inferiore del solfo, che ripu-

tiamo dovuta alla nota azione dell' acqua sul metalloide durante il breve contatto suindicato. Infatti allora riponemmo la benzina distillata nel palloncino, in cui era contenuto il medesimo solfo, che era divenuto umido, anzi aggiungemmo altra acqua. Dopo un quarto d'ora d'ebollizione, evaporata la benzina, il liquido ci manifestò una quantità notevole d' acido inferiore del solfo. Infatti addizionato il liquido di cloruro di bario manifestava un abbondante precipitato di solfato di barite appena vi andasse a contatto un po' di vapore di bromo. Anneriva il nitrato d'argento per poco si concentrasse la soluzione, ecc. La quantità dell'acido andò poi aumentando col prolungarsi dell'ebollizione.

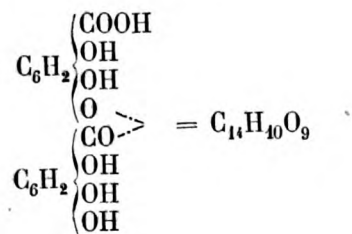
Non è adunque l'ossigeno dell'aria, che ossida il solfo nell'esperienza del prof. Pollacci e nelle nostre, ma bensì è l'acqua, che acidifica quel metalloide.

Ricerche sulla natura e sulla costituzione dell'acido tannico;

di UGO SCHIFF

II. COMPOSIZIONE DEI TANNATI

Nella prima parte di queste ricerche (Gazz. chim. t. III p. 553) ho dimostrato che l'acido tannico colla formola:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2\left\{\begin{matrix} COOH \\ OH \\ OH \\ O \end{matrix}\right. \\ C_6H_2\left\{\begin{matrix} CO \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. = C_{14}H_{10}O_9$$

deve esser considerato quale anidride eterea di due molecole di acido gallico. Ne viene di conseguenza che l'acido digallico è essavalente e monobasico e vi si poteva diffatti introdurre cinque acetili, mentre che d' altra parte preparavo un sale anidro, nel quale sei atomi d' idrogeno dell'acido si trovano surrogati da tre atomi di piombo ($Pb''=207$). Mi corre ancora l'obbligo di esami-

nare, se ed in qual modo la formola da me proposta per l'acido tannico possa andare d' accordo colla composizione dei suoi sali, massime con quelli già da tempo analizzati.

Pochissimi soltanto sono i composti organici per i quali i resultati analitici quasi concordanti raggiunti nello spazio di mezzo secolo, abbiano condotto a tante formule empiriche differenti come questo era il caso appunto per l'acido tannico ed a maggiore riprova per alcune di queste formule si tentava di dimostrare che per la composizione della maggior parte dei sali possa trovarsi una espressione più o meno soddisfacente. Verissimo egli è che alcuni sali, quelli del ferro p. e., si rifiutarono a tutti questi tentativi; altri sali, che non si volevano accomodare alla formula in un modo più semplice, dovevano essere considerati come miscugli di più sali; in altri casi c' erano delle quantità eccessive di ossido, che si dovevano attaccare come aggiunta sovrabasica ad una o più molecole del sale ritenuto normale. Un tale modo di formulare i sali era del resto permesso ed i chimici se ne servirono largamente anche in molti altri casi; esso non contradisse a nessuna considerazione teorica per la semplice ragione, che in quel tempo non si aveva ancora acquistati dei punti d' appoggio teorici per giudicare della vera natura dei sali detti sovrabasici.

Nei tentativi anteriori non si riconosce una correlazione razionale tra i differenti tannati di un medesimo metallo; ma dobbiamo confessare che una tale correlazione non poteva essere riconosciuta e perciò richiesta prima che la dottrina della polivalenza dei metalli fu generalmente accolta ed applicata alla formulazione dei sali, principalmente dei sali basici. Chi oggi di nuovo si occupa del tentativo di dare delle formole per i tannati deve badare anche a ciò che l'ultima formola proposta per l'acido tannico corrisponde ad un determinato concetto teorico. Si tratta dunque di dimostrare come, servendosi delle analisi esistenti, i postulati teorici accennati possano mettersi d'accordo colla nuova formula dell'acido. Il concetto perciò in oggi è più difficile in quanto che si deve soddisfare ad una quantità di postulati, ma esso dall'altra parte è facilitato per la circostanza che appunto le basi teoriche corrispondenti a que' postulati, ci possono fare da guida nella costruzione delle formule e nel giudizio intorno alla loro ammissibilità. Col seguente tentativo intendo del resto dimostrare, che non è impossibile di raggiungere una concordanza assai soddisfacente.

E cade qui in acconcio di ricordare ripetutamente come Mulder

già 26 anni fa, abbia data la formula $C_{14}H_{10}O_9$ quale espressione empirica per l'acido tannico e l'abbia adoperata per formularne parecchi sali. Egli è vero cambiava questa formola più tardi con quell'altra $C_{14}H_{12}O_9$, in parte per raggiungere un certo rapporto colla composizione di altri acidi tannici, in parte per poter considerare l'acido gallico come prodotto diretto di ossidazione dell'acido gallitannico, ma questo cambiamento non ha che poca influenza sulle formule dei sali, alle quali oggi dobbiamo ritornare. E tanto più ci corre l'obbligo di usare giustizia verso le formule proposte da Mulder, in quanto che i chimici in allora accolsero i suoi tentativi con così poca attenzione. Il lavoro relativo pubblicato nei « Scheikund. Onderzoekingen » è appena passato in un altro periodico (confr. Rapp. annuale di Liebig e Kopp I, p. 523) e persino Leopoldo Gmelin il quale raccoglieva con tanta imparzialità, in faccia alle formole proposte da Strecker, credeva di potersi sbrigare delle formule di Mulder con soli due linee in piccola stampa (confr. Gmelin VII, p. 892). Non c'è dubbio, che l'ammissione di un acido pentabasico in quel tempo eccedeva già i limiti concessi dalla teoria degli acidi polibasici (allora non ancora da tutti ammessa), considerandosi oltre a ciò la circostanza che di acidi più che tribasici (1) non si conosceva allora altro esempio che gli acidi crenici ed ulmici poco prima analizzati dallo stesso Mulder e da lui parimente considerati come polibasici. Direi che appunto la reminiscenza di quei composti poco bene caratterizzati, aggiunta a quella ancora fresca della discussione delle formole proposte per i composti proteici, non doveva essere stata senza influenza determinante nella decisione della questione se si potesse concedere l'introduzione di una tale innovazione.

Nell'acido digallico, come acido monobasico, soltanto *un* atomo d'idrogeno vien con facilità sostituito dai metalli e per lo più la sostituzione di *due* atomi ha luogo in quei casi soltanto, ove si tratta di concatenare più atomi metallici. È chiaro che quel secondo atomo d'idrogeno fa parte di un ossidrile fenico, ma non

(1) E come acido tribasico colla formola $C_9H_8O_6$ fu considerato l'acido tannico già da Liebig nel 1838 (Annali 26 p. 128), ma l'opposizione dell' autorità di Berzelius e la mancanza di un numero abbastanza grande di analisi di sali differenti, non permise a quella proposta di farsi strada e pare ch'essa fu poi affatto abbandonata dalla scuola di Giessen, essendo che la formula di Strecker ci presenta come tribasico un acido con C_{27}. Si sa del resto che il vero significato della formola di Strecker era il legame di tre mol. di acido gallico, cioè di tre gruppi monobasici con C_{21} per mezzo del glucosio come gruppo neutro con C_6, il quale agiva soltanto da copula.

credo per questo dover dare le formule razionali dei residui. Per raggiungere maggior chiarezzza mi servirò dei residui $C_{14}H_9O_9$ (monovalente) e $C_{14}H_8O_9$ (bivalente) che si combineranno cogli atomi metallici affatto nel senso della teoria degli idracidi e perciò confronto anche le quantità calcolate e trovate di metallo e non quelle di ossido. In soli pochi casi citerò qualche notizia sulla preparazione o sul comportamento chimico, riferendomi per tutto questo al trattato di Gmelin (Vol. VII, p. 889-895) dal quale, in mancanza della letteratura originale, ho preso anche la maggiore parte delle analisi citate.

I tannati *ammonici* sono assai instabili e perdono la maggiore parte dell'ammoniaca già nel vuoto. Un sale $C_{14}H_6(NH_4)_4O_9$ fu ottenuto da Mulder mediante l'ammoniaca gassosa. Anche il sale analizzato da Bnechner, e poi considerato da Strecker come un composto amidato, non pare essere altro che un sale mono-ammonico, che aveva già perduta un poco di ammoniaca e conteneva forse ancora un poco d'acqua:

	$C_{14}H_9(NH_4)_9$	Bnechner
Carbonio	50,0	51,0
Idrogeno	3,9	4,7
Azoto	4,1	3,3

Per il sale *potassico* la formola $C_{14}H_9KO_9$ è già stata proposta da Mulder.

	$C_{14}H_9KO_9$	Bnechner
Carbonio	46,6	45,1
Idrogeno	2,5	3,0
Potassio	10,9	11,0

Per il sale *sodico* la formola $C_{14}H_9NaO_9$ si ravvicina soltanto ai resultati dell'analisi, ma non c'è altra espressione più probabile:

	$C_{14}H_9NaO_9$	Bnechner
Carbonio	48,8	46,9
Idrogeno	2,6	3,3
Sodio	6,7	7,8

Ai due sali *baritici* analizzati da Bnechner spettano le formule:

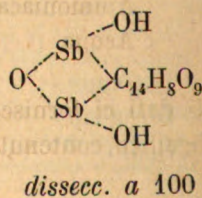
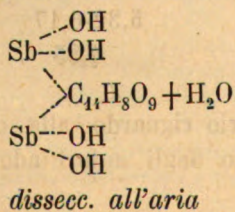
	$Ba<^{OH}_{C_{14}H_9O_9}$		$Ba<^{C_{14}H_9O_9}_{C_{14}H_9O_9}$	
	calcol.	*trov.*	*calcol.*	*trov.*
Carbonio	35,3	33.8	43.1	39.7
Idrogeno	2,1	2,3	2,3	2,8
Bario	28,8	28,9	17,6	18,5

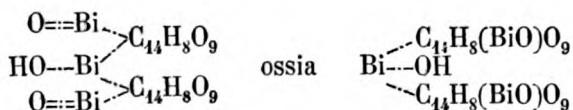
Il sale baritico biacido doveva avere contenuto un poco del sale monoacido. Riguardo a tutti i sali alcalini precedenti deve essere notato, che essi furono preparati coll'applicazione di alcool ed in condizioni nelle quali dovevano formarsi anche dei glucosati alcalini insolubili nell'alcool. Ora questi glucosati sono assai più ricchi di metallo e d'idrogeno ed invece assai più poveri di carbonio che i tannati corrispondenti e si noti bene che i valori calcolati differiscono da quei trovati appunto nel senso di una tale frammescolanza. Oltre a ciò i tannati alcalini sono assai alterabili e perciò è difficile di prepararli allo stato di purezza. Si devono analizzare senza altra purificazione ed in mancanza della memoria originale non posso dire se Bnechner nelle sue analisi, eseguite trent'anni fa, ha preso le precauzioni necessarie perchè non una parte dell'acido carbonico rimanga colle basi alcaline.

Un tannato *antimonico*, ottenuto col tartaro stibiato, e già osservato da Berzelius e da Pelouze, fu proposto da Gerland (Rapp. ann. 1863, p. 713) alla tannimetria, ammettendovi a questo scopo il 15,6 per cento di antimonio. La formola $Sb \begin{cases} C_{14}H_9O_9 \\ OH \\ C_{14}H_9O_9 \end{cases}$ richiede appunto 15,6 di Sb.

Nel rapporto annuale 1875 p. 940 trovasi una notizia di Tamm sopra un altro sale antimonico ottenuto coll'aggiunta di un eccesso di acido tannico ad una soluzione neutra e concentrata di protocloruro antimonico. La formula data corrisponde esattamente alla composizione:

$$\begin{matrix} Sb(OH)_2 \\ Sb(OH)_2 \end{matrix} > C_{14}H_8O_9 + H_2O \qquad O < \begin{matrix} Sb(OH) \\ Sb(OH) \end{matrix} > C_{14}H_8O_9$$

dissecc. all'aria — *dissecc. a* 100

Il sale *bismutico*, secondo Cap rinchiude il 47,6 p. % di bismuto, corrispondente alla formola:

$$\begin{matrix} O{=}{=}Bi \\ HO{-}{-}Bi \\ O{=}{=}Bi \end{matrix} \begin{matrix} > C_{14}H_8O_9 \\ \\ > C_{14}H_8O_9 \end{matrix} \quad \text{ossia} \quad Bi \begin{matrix} - C_{14}H_8(BiO)O_9 \\ - OH \\ - C_{14}H_8(BiO)O_9 \end{matrix}$$

per la quale si calcola il 47,76 per cento di metallo (Bi=210).

Il precipitato prodotto dall'acido tannico in una soluzione di acetato ramico rinchiude:

sopra 1 p. di rame, 1,76 p. di acido tannico (Flech)
» 1,67 » (Wolff)

media 1,715

Il tannato *ramico* ottenuto corrisponde perciò ad un sale saturo $C_{14}H_4Cu_3O_9$ formula lo quale esige apunto 1,70 p. di acido tannico sopra una parte di rame. Adoperandosi poi delle soluzioni di tannino di tenore conosciuto, allora a secondo la purezza del tannino, bisognerà una quantità più o meno grande di esso per precipitare una parte di rame. In tale modo Pavesi e Rotondi (Relazione sui lavori della stazione di prova di Milano 18 72/73) consumarono 1,792 e 1,833 p. di tannino per 1 p. di rame. Gli stessi autori scioglievano poi dell'acetato o del solfato ramico in un piccolo eccesso di carbonato ammonico, filtravano dopo fatto bollire, ed adoperavano una tale soluzione titolata per precipitare il tannino. In questo caso consumavano in media 2,81 p. di tannino sopra una parte di rame, ed il precipitato da loro analizzato si avvicina alla formula:

$$C_{14}H_4Cu_2(NH_4)_2O_9 + H_2O$$

	calcolato	*trovato*
Rame	25,48	25,99
Ammoniaca	6,84	5,32-6,17
Acqua	3,52	4,35

Questi dati ci forniscono un criterio riguardo alla quantità di acido digallico contenuta nel tannino dagli autori adoperato. La

formola citata richiede 2,54 di acido digallico sopra una parte di rame; se questi 2,54 p. furono forniti da 2,81 p. di tannino allora quest'ultimo rinchiuse il 91 % all'incirca di acido digallico (1).

Un tannato *mercurico* è stato analizzato da Harff il quale vi trovò il 29,75 di mercurio. La formola

$$\begin{matrix} Hg \langle & C_{14}H_9O_9 \\ & \rangle C_{14}H_8O_9 \\ Hg \langle & C_{14}H_9O_9 \end{matrix}$$

richiede il 29,4 % Hg.

Il sale *mercurioso* parimente analizzato da Harff rinchiude il 43,2 % Hg. Per la formola corrispondente a quella del sale mercurico, cioè

$$\begin{matrix} Hg_2 \langle & C_{14}H_9O_9 \\ & \rangle C_{14}H_8O_9 \\ Hg_2 \langle & C_{14}H_9O_9 \end{matrix}$$

si calcola una quantità di mercurio un poco maggiore, cioè 45, 4 %; ma se si confrontano le notizie date sulle proprietà del sale mercurioso, si vede che esso deve avere contenuto un poco di sale mercurico meno ricco di metallo.

In una relazione della stazione enologica di Asti per l'anno 1873 il Dr. Macagno descrive un nuovo metodo combinato per la determinazione del glucosio e del tannino. Egli propone di dosare il glucosio mediante la quantità di sublimato ridotto a calomelano e di aggiungere al liquido proveniente di questo saggio del nitrato mercurioso in eccesso e quindi una quantità eccessiva di soluzione di acido tartarico. Se il precipitato prodotto in questo modo contenesse tannato, tartrato, succinato, malato, protocloruro ecc. di mercurio, allora secondo l' autore soltanto il tannato passerebbe nella soluzione tartarica e del cloruro mercurioso precipitato poi da tale soluzione ogni parte corrisponderebbe a 8,1 parti di tannino. La descrizione di questo metodo tannimetrico è assai poco chiara e contiene delle contradizioni che il chimico scuoprirà alla

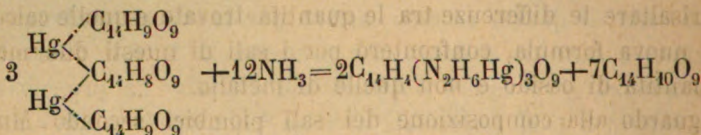
(1) La letteratura tecnica ci offre moltissimi metodi per la tannimetria ed il loro numero va ognora crescendo. Questi metodi mostrano assai poco concordanza fra di loro e di più differenti analizzatori servendosi dello stesso metodo arrivano a resultati differenti. Questo fatto si spiega in parte colla differenza di composizione dei tannini adoperati come termine di confronto. Ora che l'acido tannico è stato riconosciuto essere dell'acido digallico, sarebbe razionale di servirsi sempre di quest'ultimo come termine di confronto per la tannimetria. Vi si presterebbe benissimo quello preparato mediante l'azione dell'acido arsenico sopra una soluzione alcoolica di acido gallico (V. la prima memoria p. 365.)

prima occhiata, ma anche attenendoci alla separazione del tannato dagli altri sali mercuriosi, si può dire a priori che tale metodo è erroneo e questo è poi stato costatato collo sperimento da Pavesi e Rotondi nella loro relazione sopra citata. Ma se l' autore precipita poi come calomelano non soltanto il mercurio ch' egli crede proveniente dal tannato sciolto, ma anche quello di altri sali mercuriosi solubili in piccola quantità nella soluzione tartarica e se egli, ad onta di questo eccesso, arriva per la corrispondenza tra calomelano e tannino soltanto alla proporzione 1 : 8,1, allora tale corrispondenza deve essere doppiamente erronea. La proporzione 1 : 8,1 ridotta a pesi molecolari diviene 470 : 3807 e ad essa si avvicina 470 : 3864 ossia $Hg_2Cl_2 : 12\ C_{14}H_{10}O_9$ ma un tannato mercurioso di tale composizione non ci pare ammissibile. Sembra che la quantità di ossido mercurioso sciolto dall' acido tartarico nella sua azione sul miscuglio di sali mercuriosi , non stia in nessuna relazione fissa colla quantità di tannino contenuta nel materiale sottoposto al saggio (1).

Coll'azione dell'ammoniaca sul tannato mercurico Harff preparò un sale *amimercurio* nel quale trovò 59,8 % di mercurio. Si può ritenere a priori che l'ammoniaca agendo sul tannato mercurico ne toglierà dell'acido fino a trasformarlo in sale saturo e quest'ultimo poi sotto l'azione dello eccesso di ammoniaca passerà a composto amimercurico.

(1) Nella prima parte del suo metodo combinato il Dr. Macagno propone di valutare il glucosio dalla quantità di sublimato ridotto a calomelano in soluzione neutra o leggermente acida (vino, mosto) e di dosare il sublimato non ridotto con soluzione titolata di joduro potassico. L'autore dice che la riduzione del sublimato abbia luogo con prontezza e già alla temperatura ordinaria. Alla mia richiesta il Dr. Papasogli eseguiva alcuni saggi in questo riguardo servendosi di glucosio cristallizzato di differente qualità e variando anche le condizioni dello sperimento. Secondo questi saggi la riduzione del sublimato mediante il glucosio si fa con una difficoltà tale che sarà poco conveniente di adoperare questa reazione ad una determinazione quantitativa. Cito p. e. che un grammo di glucosio fatto bollire con eccesso di soluzione di sublimato in un apparato a riflusso, dopo 10 ore non aveva ancora ridotta neppure l'ottava parte della quantità calcolata. In soluzione alcalina invece si ha senza difficoltà una riduzione metallica. Ma anche se il Dr. Macagno avesse trovato delle condizioni a me sconosciute e da lui non indicate, nelle quali il sublimato è ridotto colla grande facilità della quale egli fa cenno, allora il modo come il metodo è messo in pratica, involge ancora degli errori gravi nei calcoli e perciò nelle formule sviluppate. Egli determina la corrispondenza tra glucosio, sublimato, e joduro potassico *empiricamente*, senza menomamente badare ai pesi molecolari e senza valersi dei tentativi fatti da altri sino dal 1832 per la determinazione volumetrica del mercurio mediante il joduro potassico. In quest'ultima parte del saggio lo sbaglio della determinazione *empirica* non è di meno del 45 per cento.

Se in questa previsione il nuovo sale ha la composizione $\left.\begin{matrix}N_2H_6Hg\\N_2H_6Hg\\N_2H_6Hg\end{matrix}\right\} C_{14}H_4O_9$, ove il gruppo $Hg{<}^{NH_3}_{NH_3}$ rimpiazza H_2, allora il mercurio si calcola al 59 %, quasi d'accordo colla quantità trovatavi da Harff. Il sale si formerebbe secondo l'equazione:

$$3\ \begin{matrix}Hg{<}^{C_{14}H_9O_9}\\ \quad >C_{14}H_8O_9\\ Hg{<}_{C_{14}H_9O_9}\end{matrix} + 12NH_3 = 2C_{14}H_4(N_2H_6Hg)_3O_9 + 7C_{14}H_{10}O_9$$

Se il tannato mercurioso ha una composizione analoga a quella del sale mercurico e se esso si comporta anche in modo analogo coll'ammoniaca, allora dovrebbe formarsi un composto *amimercurioso*: $\left.\begin{matrix}N_2H_6Hg_2\\N_2H_6Hg_2\\N_2H_6Hg_2\end{matrix}\right\} C_{14}H_4O_9$, richiedendo 74,1 % Hg. Il sale preparato da Harff contiene di fatti 73,8 % di metallo. Vediamo dunque che i tannati del mercurio mostrano una correlazione soddisfacente fra di loro ed anche coi loro derivati ammoniacali e colle equazioni che spiegano la formazione di questi ultimi. In mancanza però di determinazioni di azoto le formule sviluppate per i sali amidati possono considerarsi soltanto come espressioni assai probabili ma non affatto sicure. È chiaro senz' altro che le quantità centesimali di mercurio rimarrebbero le stesse se i sali contenessero dell' aqua ed invece una minore quantità di molecole d'ammoniaca.

Un tannato *cadmico* fu da me analizzato nel 1857 e vi trovai il 21,4 % Cd (non CdO come si cita erroneamente nel Gmelin). Corrisponde questo ad una concatenazione analoga a quella di un sale piombico ancora da citarsi.

La formola $C_{14}H_8O_9{<}^{Cd-C_{14}H_8O_9-Cd-C_{14}H_9O_9}_{Cd-C_{14}H_8O_9-Cd-C_{14}H_9O_9}$ richiede 21,8 % Cd. Se poi il sale, come quello piombico, conteneva ancora $2H_2O$, che se ne vanno soltanto a temperatura più alta, allora si calcola soltanto 21,5 % Cd. Una asserzione più recente di I. Loewe che i sali di cadmio non siano precipitati dall'acido tannico, deve riferirsi o a soluzioni molto allungate, o alla presenza di un grande eccesso di acido. Ripetendo ora questa reazione trovai che nelle

condizioni accennate il precipitato è un poco solubile nell' acido. Se però si aggiunge una quantità assai piccola di ammoniaca alla soluzione di acido tannico, allora anche nelle dette condizioni si osserva la formazione spontanea del precipitato.

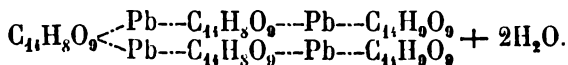
Per il *piombo* ed il *ferro* conosciamo una quantità di analisi di sali differenti. Per facilitare il confronto colle quantità di ossido calcolato nel Gmelin ed anche per fare in questi casi meglio risaltare le differenze tra le quantità trovate e quelle calcolate colla nuova formula, confronterò per i sali di questi due metalli le quantità di ossido e non quelle di metallo.

Riguardo alla composizione dei sali piombici secondo Mulder troviamo nel rapporto annuale e nel Gmelin soltanto la notizia, ch'egli *ammette* l'esistenza di cinque sali differenti, i quali sopra un atomo di acido anidro $C_{28}H_9O_{17}$ (formola antica) contessero 1 ½, 2, 3, 4 e 5 atomi di ossido piombico (Pb=103,5). Queste proporzioni ridotte ai pesi atomici, oggi adoperati dalla maggiore parte dei chimici, conducono alle formole:

1. $$Pb \begin{cases} C_{14}H_8O_9\text{---}Pb\text{---}C_{14}H_9O_9 \\ C_{14}H_8O_9\text{---}Pb\text{---}C_{14}H_9O_9 \end{cases} + H_2O.$$
2. $Pb\,C_{14}H_8O_9 + \frac{1}{2}\,H_2O$
3. $Pb_3(C_{14}H_7O_9)_2 + 2H_2O.$
4. $Pb_2C_{14}H_6O_9 + 1\frac{1}{2}\,H_2O.$
5. $Pb_5(C_{14}H_5O_9)_2 + 4H_2O.$

Se ora confrontiamo questi sali con quelli analizzati da Berzelius, Pelouze, Liebig, Strecker e da me, allora troveremo una concordanza assai soddisfacente riguardo la proporzione atomica tra base ed acido.

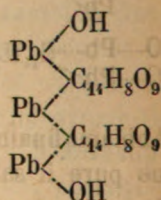
Il sale meno ricco di piombo corrisponde al sale di cadmio sopracitato e ha la formola:

$$C_{14}H_8O_9 \begin{cases} Pb\text{---}C_{14}H_8O_9\text{---}Pb\text{---}C_{14}H_9O_9 \\ Pb\text{---}C_{14}H_8O_9\text{---}Pb\text{---}C_{14}H_9O_9 \end{cases} + 2H_2O.$$

	calcolalo	*Strecker*	*Berzelius*	*Pelouze*
Carbonio	34,0	33,8	33,7	32,9
Idrogeno	1,9	1,9	2,5	2,8
Oss. piombico	36,2	36,2	34,2	34,0

La composizione del sale N. 1 di Mulder, richiedendo 34,8 % PbO,

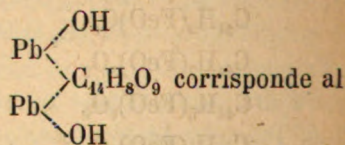
si avvicina alle analisi più antiche di Pelouze e di Berzelius. Quest'ultimo poi concedeva più tardi (nel suo rapp. ann. XIX p. 383) che il suo sale piombico (dalla cui analisi egli calcolava anche per il primo la composizione dell'acido tannico) potesse avere contenuta ancora una piccola quantità di acqua (1).

Al sale N. 3 di Mulder può attribuirsi la formola

$$\begin{array}{l} Pb\langle^{OH} \\ \quad >C_{14}H_8O_9 \\ Pb\langle \\ \quad >C_{14}H_8O_9 \\ Pb\langle_{OH} \end{array}$$

Essa va d'accordo anche colla composizione di un sale analizzato da Strecker:

	calcolato	*Strecker*
Carbonio	25,9	24,85
Idrogeno	1,4	1,4
Oss. piombico	51,7	52,8

Il modo col quale è introdotta l'acqua tanto in questo sale quanto nei seguenti, corrisponde al fatto, che l'acqua si elimina soltanto a temperatura più alta.

Un sale la cui analisi comunicava nella prima parte di queste ricerche ed al quale dava la formola $\begin{array}{l} Pb\langle^{OH} \\ \quad >C_{14}H_8O_9 \\ Pb\langle_{OH} \end{array}$ corrisponde al sale N. 4 di Mulder:

	calcolato	*Schiff*
Oss. piombico	58,1	57,7
Acqua	5,0	4,8

(1) « Le mie analisi furono eseguite quanto meglio si poteva nel 1813, ma in quel « tempo non si aveva ancora un buon metodo di essiccamento e potrebbe perciò « darsi facilmente che vi si trovi un errore dovuto ad un poco d'acqua.» — Le prime analisi dell'acido tannico non erano dunque eseguite 50 anni fa, come dissi al principio della prima parte di queste ricerche, ma 60 anni fa. Se poniamo mente alle difficoltà in allora da vincersi e se vediamo che nondimeno si raggiunse una approssimazione così grande, allora i resultati di Berzelius non possono mai essere abbastanza ammirati. Le analisi erano eseguite col clorato potassico e lo stesso Berzelius ci fa sapere (Rapp. annale IV p. 185) che l'analisi elementare e la deteminazione del peso atomico di tredici acidi organici gli abbia costato otto mesi di lavoro.

Il sale N. 5 di Mulder è identico con un composto analizzato da Liebig e da Strecker.

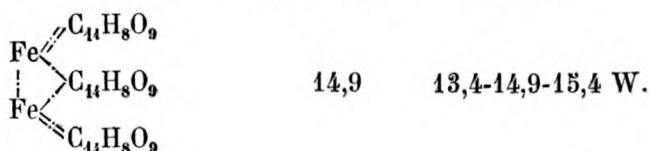
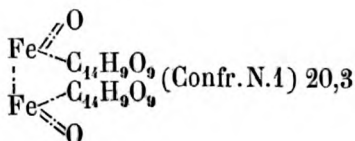
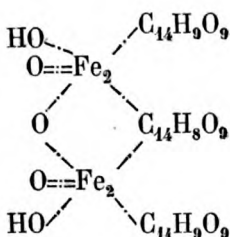
		calcolato	Liebig	Strecker
HO---Pb				
HO---Pb---$C_{14}H_7O_9$	Carbonio	19,3	20,24	18,5
Pb<	Idrogeno	1,1	1,11	1,0
HO---Pb---$C_{14}H_7O_9$	Oss. piombico	64,0	63-64	64,7
HO---Pb				

Abbiamo finalmente ancora il sale N. 2 di Mulder $C_{14}H_8PbO_9 + \frac{1}{2}H_2O$ come pure il sale saturo $C_{14}H_4Pb_3O_9$ (calc. 71,5 trov. 71,7 % PbO) ch'io aveva descritto e che si ottiene soltanto coll' acido digallico puro. Ciò che precede rinchiude tutti i tannati piombici analizzati.

Esiste una serie di tannati *ferrici* preparati in condizioni differenti ed analizzati da Wittstein. Questi sali obbediscono a due modi di formulazione. O si può ammettere che in una molecola di acido tannico l'idrogeno venga a poco a poco sostituito dal gruppo (FeO) ritenuto monovalente, o si può partire dall' idrato ferrico $Fe_2(OH)_6$ o da anidridi di esso ed introdurvi poco a poco più molecole di acido al posto degli ossidrili. Arriviamo in questo modo alla serie seguente:

	oss. calcolato	trovato
$C_{14}H_9(FeO)O_9$	20,3	20,15 W.
$C_{14}H_7(FeO)_3O_9$	44,8	Differenti sali con
$C_{14}H_6(FeO)_4O_9$	52,8	42,8-56,3
$C_{14}H_5(FeO)_5O_9$	57,0	analizzati da Wittstein
$Fe(C_{14}H_9O_9)_3$! $Fe(C_{14}H_9O_9)_3$ (1)	7,9	8,4 W.
$Fe<(C_{14}H_8O_9, C_{14}H_9O_9)$! $Fe<(C_{14}H_9O_9, C_{14}H_8O_9)$	11,5	12,0 Pelouze

(1) Meglio corrisponde la formola:

$Fe_2(C_{14}H_9O_9)_5$
$>C_{14}H_8O_9$ la quale richiede 8,5 0/0 di ossido.
$Fe_2(C_{14}H_9O_9)_5$

	Oss. calcolato	*trovato*
$Fe\langle^{C_{14}H_8O_9}_{>C_{14}H_8O_9}$ ⋮ $Fe\langle_{C_{14}H_8O_9}$	14,9	13,4-14,9-15,4 W.
$Fe\langle^{O}_{C_{14}H_9O_9}$ ⋮ $Fe\langle^{C_{14}H_9O_9}_{O}$ (Confr. N.1)	20,3	20,15 W.
$HO-Fe_2(=O)(-C_{14}H_9O_9)$, $-O-$, $>C_{14}H_8O_9<$, $HO-Fe_2(=O)(-C_{14}H_9O_9)$	25,2	25,0 W.

Anche questo elenco contiene tutte le analisi pubblicate. Si può mettere in forse se tutti questi sali ferrici presentandosi in forma di precipitati gelatinosi, erano dei composti ben caratterizzati, o se in qualche caso non sia stata analizzata una mescolanza di più sali. Bisogna anche notare che lo stesso Wittstein scuopriva in qualche sale una piccola quantità di protossido. Ma concedendo anche questa objezione, è in ogni caso degno di attenzione che la composizione dei sali analizzati tanto si avvicina a quella dei sali richiesti dalle vedute teoriche odierne intorno ai sali ferrici.

In quanto alla mia conoscenza la presente memoria rinchiude *tutte* le analisi pubblicate di sali metallici (dell'acido tannico) e si vede ch'esse si adattano facilmente alla formula $C_{14}H_{10}O_9$. Quando si pone mente a ciò, che queste analisi si estendono sopra una sessantina d' anni con tutti i progressi avvenuti in quel tempo nell' analisi elementare e minerale, e che il materiale adoperato alla preparazione dai sali era necessariamente sempre frammescolato a delle sostanze estranee, allora dobbiamo vieppiù meravigliarci che i valori trovati mostrino una approssimazione così grande con quelli calcolati secondo la formula recentemente proposta.

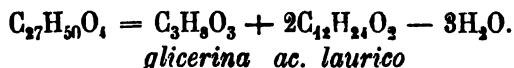
Questa coincidenza si spiega per quei casi ove i sali furono preparati mediante soluzioni acquose, rimanendo allora in soluzione la maggiore parte del glicosato metallico formato nel tempo me-

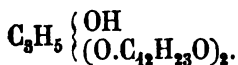
desimo. E bisogna qui ricordarci che la successiva diminuzione del glucosio nell' acido tannico fu raggiunta da Rochleder e Kanealier appunto mediante la precipitazione frazionata coll' acetato piombico, evidentemente per via della solubilità del glucosato piombico nell'acqua. Ho già citato più in alto come appunto l' insolubilità dei glucosati alcalini spiega in parte la discrepanza alquanto maggiore per i tannati alcalini.

In quei casi ove abbiamo più tannati dello stesso metallo, essi mostrano fra di loro una correlazione razionale ed io credo che le formola date in questa memoria coll' aiuto della mia formola dell'acido tannico, soddisfino ai postulati teorici in oggi richiesti per la formulazione dei sali in generale, meglio che una delle formule proposte fino ad ora per l'acido tannico. La discussione delle analisi dei tannati in questa seconda parte della mia memoria deve dunque necessariamente contribuire ad appoggiare e ad assicurare la formola dell'acido stesso, dedotta per sintesi colle ricerche comunicate nella prima parte della memoria.

SULLA COMPOSIZIONE DELLA LAUROSTEARINA

Le prime analisi della laurostearina furono date da Marsson (1842) e pochi anni dopo (1845) i valori da lui trovati furono pienamente confermatida Sthamer. I risultati corrispondono quasi esattamente alla formola:

$$\underset{}{C_{27}H_{50}O_4} = \underset{\textit{glicerina}}{C_3H_8O_3} + \underset{\textit{ac. laurico}}{2C_{12}H_{24}O_2} - 3H_2O.$$

Tale formola, secondo l'attuale nostro modo di formulazione, si rappresenterebbe come $C_3H_4(O.C_{12}H_{23}O)_2$ cioè come derivato dilaurico di un glicol propilico.

Principalmente in seguito ai lavori di Berthelot i chimici considerano la maggiore parte delle sostanze grasse come eteri della glicerina triacida, e per potere applicare questo modo di vedere anche alla laurostearina, Weltzien nella sua raccolta sistematica di sostanze organiche, propose per quella sostanza la formula $C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_{12}H_{23}O)_2.\end{cases}$

È vero che questa formula ce la presenta come derivato normale della glicerina, ma la composizione centesimale corrispondente differisce di — 3 % di carbonio dai resultati concordanti

delle analisi ed essa perciò non potè trovare una accoglienza favorevole. In tale modo dunque la formula antica di Marsson si trova fino al giorno d'oggi in tutti i trattati, benchè essa apparisca doppiamente anormale. Non è un derivato della glicerina e nondimeno genera glicerina colla saponificazione e poi, benchè essendo un composto neutro, non è un etere triacido come gli altri corpi grassi naturali, stearina, palmitina, miristina ed oleina.

Sottoponendosi però le analisi di Marsson e di Sthamer ad una revisione critica, si trova questa discrepanza essere soltanto apparente. Tali analisi si trovano essere calcolate col peso atomico di Liebig e Redtenbacher $C = 75{,}834$ (ossia $C = 6{,}0683$ per $H = 1$) e se esse si riducono al peso atomico attuale, allora si arriva ai valori seguenti:

	Marsson		*Sthamer*
Carbonio	73,20	73,45	73,40
Idrogeno	11,71	11,55	11,35
Ossigeno	15,09	15,00	15,24
	100,00	100,00	100,00

La media di queste analisi ridotte corrisponde esattamente alla composizione di una *glicerina trilaurica*:

	Media	$C_3H_5(O.C_{12}H_{23}O)_3$
Carbonio	73,35	73,35
Idrogeno	11,54	11,60
Ossigeno	15,11	15,05
	100,00	100,00

La laurostearina è dunque un derivato normale e triacido della glicerina. La rettificazione della formola di questo composto ha un certo interesse in quanto che essa costituiva una ecceziene unica e che possiamo ora asserire con tutta certezza che tutti i grassi glicerici naturali fino ad oggi analizzati, sono degli eteri normali e triacidi della glicerina. Fisiologicamente questo fatto va d' accordo coll'altro che l'organismo dispone sempre di quantità eccessiva di acidi grassi. Nell' organismo difatti sono stati trovati de-

gli acidi grassi liberi, ma fino ad ora non mai la glicerina allo stato libero.

Aggiungo a questa occasione una osservazione concernente la rettificazione di analisi organiche antiche. Avendosi a rettificare delle analisi calcolate sia col peso atomico C = 76,438 (Berzelius), sia con quello C = 75,854 (Liebig e Redtenbacher), allora il modo ordinariamente adoperato, e apparentemente l'unico modo sicuro, consiste nel ricalcolare i dati originali delle analisi antiche mediante il peso atomico attuale del carbonio. Ma non sempre, e massime per le memorie antiche, si è in condizione di potere disporre dei valori originalmente trovati, ed in tale caso appunto mi trovava per la rettificazione delle analisi della laurostearina. Doveva contentarmi dei soli valori centesimali riferiti nella raccolta delle analisi antiche di Wolff p. 311 per le analisi di Marsson, e nel trattato di Gmelin Vol. VII, p. 519 per quelle di Sthamer. Trattavasi dunque di trovare una formula semplice e quanto al calcolo altrettanto sicura, per potere eseguire la riduzione coi soli valori centesimali. Una breve considerazione ci fa raggiungere il nostro scopo.

Col peso atomico C = 75,854 l' acido carbonico rinchiuderebbe appunto il 27,5 % di carbonio, mentre ch'esso non monta che al 27,27 % col peso atomico ora generalmente ammesso. Nella quantità centesimale di carbonio, calcolata da un'analisi antica col peso atomico C = 75,854, ogni 27,5 parti di carbonio corrispondono dunque ad una quantità di acido carbonico, la quale col peso atomico C=75 non condurrebbe che a soli 27,27 parti. Volendosi perciò calcolare la quantità corretta di carbonio (= carb. corr.) corispondente ad una quantità di carbonio (= carb.) citata come resultato diretto di una analisi antica, si ha in conseguenza la relazione:

$$\text{carb} \quad \text{carb. corr.} = 27,5 : 27,27$$

ossia

$$\text{carb. corr.} = \frac{27,27 \text{ carb.}}{27,5}$$

e da ciò la formola semplice di correzione:

$$\log. \text{carb. corr.} = \log. \text{carb.} - 0,00357$$

Le analisi ancora più antiche di Berzelius sono calcolate col

peso atomico C = 76,438 e con esso l' acido carbonico rinchiuderebbe il 27,65 % di carbonio. Per la rettificazione dei valori trovati da Berzelius si sviluppa dunque in modo analogo l'equazione:

$$\text{carb. corr.} = \frac{27,27 \text{ carb.}}{27,65} \text{ ossia}$$

$$\text{log. carb. corr.} = \text{log. carb.} - 0,00598.$$

Se per sostanze che rinchiudono al di sotto del 30 % di carbonio, le analisi sono calcolate col peso atomico C = 75,854 , allora nella maggior parte dei casi la correzione può essere trascurata, non avendo essa nessuna influenza sulla formola del composto. Trattandosi invece di ragionamenti intorno a fenomeni che si compiono in grande nella natura, del consumo p. e. di carbonio nella combustione, nella vegetazione ecc. allora la correzione acquista importanza anche per i valori relativamente piccoli. Si sa che molte considerazioni di questo genere sono state emesse all'incirca trent'anni fa dallo stesso Liebig e dai suoi seguaci. Sono appunto questi esempi che meglio si appropriano se si vuole mettere ad evidenza l'importanza della correzione p. e. in un corso di chimica ed era a questo scopo ch'io avevo calcolato il seguente esempio.

La piccolissima quantità di acido carbonico costantemente contenuta nell'atmosfera, viene in media avvalorata ai 0,0004 del volume di questa. Rilevandosi ora il peso dell' atmosfera totale da quello del mercurio al quale essa tiene l'equilibrio, calcolandosi poi il peso dell'acido carbonico e quindi quello del carbonio in quest'acido contenuto, allora si trova che la riduzione del peso atomico del carbonio da 75,854 a 75 fa virtualmente sparire dall' acido carbonico atmosferico con un semplice tratto di penna almeno *otto bilioni* (8,000,000,000,000) di chilogrammi di carbonio, costituenti un cubo di carbonfossile di circa due chilometri di lato, di una base cioè dell'area della città di Firenze e di un valore di all'incirca 300 miliardi di lire.

Misura dell'indice di rifrazione del cimene, della benzina e di alcuni derivati del timol naturale e del timol sintetico;

di G. PISATI ed E. PATERNO'

Il cimene e la benzina di cui abbiamo misurato l'indice di rifrazione, sono gli stessi di cui l'anno scorso determinammo il peso specifico (V. Gazz. chim. III, 551): riguardo però al cimene ci sia limitati a quello proveniente dall'alcool cuminico ed all'altro ottenuto trattando la canfora con persolfuro di fosforo, avendo trovato nelle nostre precedenti sperienze che questi due erano i più puri. Ciascuna sostanza fu messa ancora con del sodio in un apparecchio a ricadere, indi si distillò raccogliendo quel che passava a temperatura costante, e del prodotto così ottenuto si fecero due porzioni: coll'una si misurò l'indice di rifrazione, e coll'altra il peso specifico, che in ogni caso fu trovato quasi coincidente con quello delle nostre determinazioni anteriori.

I derivati dei due timoli che hanno servito per le nostre sperienze sono l'acetato e l'etere metilico. Uno dei timoli, quello che diremo *A*, è timol naturale, cioè estratto dall'essenza di timo: ci fu fornito da Trommsdorff e si presentava in masse cristalline perfettamente bianche. L'altro timol, che chiameremo *B*, si preparò partendo dal cimene ottenuto trattando la canfora con persolfuro di fosforo.

Per la misura dell' indice di rifrazione abbiamo adoperato un teodolite costruito da Starke e Kammerer di Vienna, ed un prisma Steinheil; e siccome uno di noi ebbe la buona sorte di apprendere direttamente dal Prof. Blaserna il modo di operare con siffatti stromenti, così ci limitiamo a dire che abbiamo fedelmente seguito il modo di sperimentare già descritto dallo stesso Prof. Blaserna nella sua nota sull'indice di rifrazione dell'alcool anisico e dell'alcool metilsalicilico (V. Gazz. chim. II, 62). Del resto avendo anche uno di noi misurato l' indice di rifrazione dell'alcool metilsalicilico, ottenne risultati differenti appena di circa un'unità nella 5ª decimale, da quelli avuti dal Prof. Blaserna per la stessa porzione di liquido ed alla stessa temperatura.

Per la misura del peso specifico abbiamo adoperato la stessa boccetta che servì per le determinazioni dell'anno scorso.

Ecco i risultati delle nostre sperienze:

I. (a) Cimene dall'alcool cuminico.

Linee di Fraunhofer	Indice di rifrazione a 26°	a 27°	a 28°
B	1,480 937	1,480 458	1,479 980
C	1,482 309	1,481 844	1,481 380
D (metà)	1,486 209	1,485 736	1,485 263
E	1,491 375	1,490 881	1,490 391
F	1,496 084	1,495 596	1,495 104
G	1,505 336	1,504 842	1,504 344

Peso specifico

a 25°	a 100°
0,852 69	0,791 20

l'anno scorso ottenemmo:

0,852 51	0,791 26

I. (b) Cimene dalla canfora.

	Indice di rifrazione a 26°	a 27°	a 28°
B	1,480 920	1,480 448	1,479 973
C	1,482 312	1,481 840	1,481 367
D (metà)	1,486 206	1,485 723	1,485 247
E	1,491 388	1,490 917	1,490 446
F	1,496 114	1,495 628	1,495 143
G	1,505 290	1,504 803	1,504 315

Peso specifico

a 25°	a 100°
0,852 44	0,791 35

l'anno scorso ottenemmo:

0,852 37	0,791 22.

Pertanto anche riguardo all'indice di rifrazione si può dire che i due cimeni siano identici fra loro: infatti le differenze nell'indice di rifrazione appena affettano la 5ª decimale e corrispondono a differenze di non più di 17″ nella deviazione minima.

Colle medie dei valori avuti pel cimene dall'alcool cuminico e per quello dalla canfora abbiamo formato il seguente quadro:

Indice di rifrazione del cimene

	a 26°	a 27°	a 28°
B	1,480 929	1,480 453	1,479 977
C	1,482 311	1,481 842	1,481 374
D (metà)	1,486 208	1,485 730	1,485 255
E	1,491 382	1,490 899	1,490 419
F	1,496 099	1,495 612	1,495 124
G	1,505 313	1,504 823	1,504 330

Peso specifico del cimene

	osservato	calcolato coi dati del 1873
a 0°	. . . . . .	0,872 23
25°	0,852 56	0,852 44
26°	. . . . .	0,851 65
27°	. . . . .	0,850 86
28°	. . . . .	0,850 07
100°	0,791 28	0,791 24

Il peso specifico e l'indice di rifrazione del cimene sono stati misurati anche da Gladstone (1), il quale operò sul cimene di otto diverse provenienze ottenuto da Wright. Diamo in questo quadro i numeri da lui pubblicati limitandoci per l' indice di rifrazione a quelli relativi alla sola linea D.

	Provenienza del cimene	*Temperatura*	*Peso specifico*	*Indice di rifrazione*
1.	Essenza di cumino	$t = 16°$	$p = 0{,}8569$	$n_D = 1{,}4901$
2.	Preesistente nella terebentina	16°	0,8555	1,4851
3.	» nel miristicene	16°	0,8630	1,4876
4.	Esperidene dibromurato I	13°	0,8605	1,4916
5.	» » II	15°,5	0,8638	1,4909
6.	Dalla canfora con $PhCl_5$	16°	0,8621	1,4935
7.	Dal miristicol con $ZnCl_2$	14°,5	0,8424	1,4776
8.	» con $PhCl_5$	13°	0,8620	1,4888

(1) Chem. Soc., ottobre 1873. I valori da noi riferiti sono tolti dall'*American Journ. of Science and Arts*, gennaio 1874.

Quantunque le differenze nel peso specifico e nell'indice di rifrazione siano alquanto notevoli (quasi due unità nella 2ª decimale), nondimeno Gladstone ritiene i proprii risultati numerici come identici per tutti ed otto i cimeni e ne conchiude l'identità dei cimeni stessi.

Prendendo le medie dei precedenti valori di Gladstone si ha:

$$\text{a } 15^\circ \qquad p = 0,8583 \quad \text{ed} \quad n_D = 1,4882.$$

Noi pel cimene dall'alcool cuminico e per quello dalla canfora con Ph_2S_5 ottenemmo alla stessa temperatura di 15°:

$$p = 0,8603 \quad \text{ed} \quad n_D = 1,4915.$$

Quest'ultimo numero fu trovato estendendo da 26° a 15° la legge secondo cui varia nelle nostre sperienze l' indice di rifrazione da 28° a 26°.

II. Benzina.

Indice di rifrazione

	a 27°	a 28°	a 29°
B	1,490 041	1,489 403	1,488 766
C	1,491 685	1,491 052	1,490 420
D (metà)	1,596 293	1,495 660	1,495 027
E	1,502 466	1,501 837	1,501 207
F	1,508 139	1,507 503	1,506 867
G	1,519 152	1,518 522	1,517 892

Peso specifico

	osservato	calcolato coi dati del 1873
a 0°	0,899 53	0,899 49
25°	0,873 17	0,873 15
27°	. . . . .	0,871 05
28°	. . . . .	0,870 00
29°	. . . . .	0,868 95
30°	0,867 87	0,867 90

I valori di quest'ultima colonna furono calcolati mediante la formola:

$$p_t = p_o - 0{,}001\,062\,27.t + 0{,}000\,000\,5832.t^2 - 0{,}000\,000\,009\,131.t^3$$

la quale deve sostituire quella data nella nostra precedente memoria e che era stata trovata partendo da valori fondamentali alquanto errati (1).

(1) L'anno scorso nel calcolare il peso specifico della benzina invece di dividere i pesi del liquido che riempiva la boccetta, rispettivamente per la capacità della boccetta

a 0° 15° 25° 50° 75°

si divisero per la capacità

a 0° 25° 50° 75° 100°.

Questa svista veramente imperdonabile, occorsa ad uno di noi (Pisati), si può rilevare facilmente rifacendo i calcoli coi dati sperimentali contenuti in quella memoria (V. la capacità della boccetta a p. 557; e la media dei pesi del liquido a p. 577). Infatti invece dei valori dati allora pel peso specifico e pel volume si ottengono i seguenti:

	Peso specifico	*Volume*
a 0°	0,899 487	1,000 00
15°	0,883 775	1,017 78
25°	0,873 155	1,030 16
50°	0,846 690	1,062 36
75°	0,819 245	1,097 99

E procedendo col solito metodo dei minimi quadrati, si trovano pei coefficienti delle formole che danno il peso specifico p_t ed il volume v_t, questi altri valori:

$a' = 0{,}001\,062\,27$ $\alpha' = 0{,}001\,183\,6$
$b' = -0{,}000\,000\,583\,2$ $\beta' = 0{,}000\,000\,552$
$c' = 0{,}000\,000\,009\,131$ $\gamma' = 0{,}000\,000\,014\,4$

sicchè invece delle formole riferite in quel luogo, bisogna ritenere le seguenti:

$$p_t = p_o - 0{,}001\,06227.t + 0{,}000\,000\,5832.t^2 - 0{,}000\,000\,009\,131.t^3$$
$$v_t = v_o + 0{,}001\,1836.t + 0{,}000\,000\,552.t^2 + 0{,}000\,000\,0144.t^3$$

ed infine pel coefficiente di dilatazione quest'altra:

$$\lambda = 0{,}001\,1836 + 0{,}000\,001\,104.t + 0{,}000\,000\,0432.t^2.$$

III. Derivati del timol naturale (A) e del timol sintetito (B)

	ACETATO DEL TIMOL *A*	ACETATO DEL TIMOL *B*
1. *Indice di rifrazione a 28°*		
C	n=1,486 942	n = 1,487 541
D (metà)	1,490 738	1,491 281
b_1	1,496 640	1,497 208
F	1,500 350	1,500 926
2. *Peso specifico*		
a 0°	p=1,009 136	p=1,010 680
25°	0,988 298	0,989 590
28°	0,985 820	0,987 231
50°	0,967 576	
75°	0,946 128	
100°	0,924 240	
3. *Temperatura d'ebollizione*		
	T = 244°,7	T = 245°,8
Altezza barometrica a 0°	H=mm.757,4	H=mm.758,3

	ETERE METILICO DEL TIMOL *A*	ETERE METILICO DEL TIMOL *B*
1. *Indice di rifrazione a 28°*		
C	n=1,498 170	n=1,497 711
D (metà)	1,502 400	1,501 894
b_1	1,509 020	1,508 515
F	1,513 222	1,512 718
2. *Peso specifico*		
a 0°	p=0,953 898	p=0,954 314
25°	0,933 203	0,933 858
28°	0,930 731	0,931 327
50°	0,912 583	0,913 399
75°	0,891 146	0,892 243
100°	0,869 281	0,870 459

3. *Temperatura d'ebollizione*

	T=216°,7	T=216°,8
Altezza barometrica a 0°	H=mm.761,3	H=mm.761,3

Pei due acetati le differenze nell' indice di rifrazione sono di circa 6 unità nella 4ª decimale e corrispondono a differenze di circa 3′ nella deviazione minima.

Pei due eteri metilici le differenze nell'indice di rifrazione sono di circa 5 unità nella 4ª e corrispondono a differenze di circa 2′.50″ nella deviazione minima.

È poi singolare che mentre per gli acetati il più forte indice appartiene a quello del timol *B*, per gli eteri metilici appartiene invece a quello del timol *A*. I pesi specifici si comportano diversamente: i derivati del timol *B* sono ambedue più densi dei corrispondenti derivati del timol *A*.

Ci venne il dubbio se nel corso delle nostre determinazioni si fosse scambiato l'un etere metilico coll' altro. Quantunque un siffatto errore, nelle condizioni speciali delle nostre sperienze, fosse molto difficile a commettersi (1), tuttavia terminate le misure coll' etere del timol *B*, si vuotò il prisma, lo si pulì perfettamente, indi riempitolo collo stesso liquido che trovavasi ancora nella boccetta a densità, si misurò una seconda volta l'indice di rifrazione ed ottenemmo questi valori:

Indice di rifrazione a 28°

C	1,497 660
D (metà)	1,501 867
F	1,512 689

che differiscono da quelli già avuti di non più di 3 unità nella 5ª decimale.

In seguito ripigliammo altresì l' etere del timol *A* e determinammo anche per esso una seconda volta l' indice di rifrazione

(1) Infatti avendo un solo prisma ed una sola boccetta a densità, si riempivano ambedue collo stesso liquido, si facevano le misurazioni dell'indice e del peso specifico, indi si vuotavano; in seguito dopo averli ben puliti con etere, alcool ed acqua distillata, boccetta e prisma sempre insieme si riempivano coll'altro liquido.

a 28^0 ed il peso specifico a 0° ed a 25°; tra i nuovi valori ed i primi trovati si ebbero differenze quasi insignificanti.

Pertanto stimiamo che il diverso modo di variare dell' indice di rifrazione e del peso specifico insieme colle differenze dei loro valori assoluti pei due derivati, confermi la isomeria dei due timoli naturale e sintetico: isomeria che del resto abbiamo altresì confermata comparando i solfacidi dei due timoli e dei loro eteri metilici.

Palermo, ottobre 1874.

Verde cromo economico;

di ADOLFO CASALI

I pericoli cui si va incontro nell'uso dei verdi arsenicali (*verde di Scheele*, *imperiale* di *Vienna* di *Schweinfurt*, ec.) specialmente per le carte dipinte e le tele a stampa, spinsero da un vent'anni circa i chimici alla ricerca di nuovi colori verdi che gareggiassero coi primi in bellezza e stabilità, senza dividerne le proprietà tossiche. La scienza riesciva realmente alla soluzione di questo quesito di tanto rilievo, alla mercè della scoperta dei verdi derivati dal cromo, la cui preparazione ed il cui impiego non arreca inconveniente di sorta, mentre dal lato della loro eleganza e rispettivo potere cromico, stanno a livello dei primi, se non orse li superano in diverse circostanze. Dei verdi di cromo quello che in ordine storico va a collocarsi in prima linea, è il *verde Guignet* (sesquiossido idrato di cromo) chiamato pure *verde smeraldo e verde Pannetier*. Esso tiene un costo relativamente mite, ed è inoltre di facile preparazione mentre emerge sugli altri per le sue proprietà coloranti. Vengono poscia il *verde cromo* o *verde oltremarino* (ossido cromico anidro) il *verde Leune* e *Castelhaz* (ossido cromico idrato) il *verde Arnaudon* (metafosfato di cromo?) il *verde Mathieu-Plessy* (fosfato di cromo) il *verde Schweitzer* (fosfato) e va dicendo.

Tutti questi verdi, compreso quello di Guignet, se niente lasciano a ridire nel senso delle loro qualità coloranti e fisiologiche, offrono però il grande svantaggio di essere troppo costosi di front ai verdi arsenicali: in ciò risiede principalmente la ragione pe la quale l' industria va tanto a rilento nel surrogare i primi secondi; la qual cosa ci è addimostrata dagli incidenti più o men

gravi che l'igiene tutto dì lamenta e registra, in causa appunto dell'uso di tele colorate e carte dipinte con verdi arsenicali.

Una nuova domanda è mossa dunque alla chimica: quella cioè di fornire un verde di cromo, o d'altra natura, il cui prezzo, se non può rendersi inferiore, uguagli o superi di poco il costo degli altri verdi.

Numerose esperienze da me istituite avendomi lasciato scorgere che vi hanno corpi molto meno dispendiosi dell'acido borico, impiegato nella fabbricazione del verde Guignet, atti a decomporre il bicromato di potassio, e che ne operano d'altronde in via diretta ed agevolmente la decomposizione, dando a prodotto un verde altrettanto bello, ricco e stabile, mi fecero pensare se non fosse possibile tradurne qualcuna nella pratica: in altri termini se non fosse possibile l'utilizzarne almeno una nella preparazione di un *verde cromo econòmico* col soddisfare così in un sol punto le giuste esigenze industriali ed igieniche.

Il *gesso cotto* ed in ispecie quella varietà che volgarmente si chiama *scagliola*, è la sostanza che meglio d'ogni altra si presta come surrogato dell'acido borico, alla scomposizione del bicromato. Calcinando fortemente un intimo miscuglio di 1 p. di questo sale e 3 p. di gesso, previamente polverizzati, si ottiene a risultato una massa color verde-erba, e la quale, bollita con acqua, o meglio con acido cloridrico diluito, cede una fina polvere di un bel verde intenso, dotata di un grande potere colorante. Gli è questo verde che io sono tentato di credere che possa rimpiazzare gli altri suoi congeneri ne' loro usi ed eliminare dalle industrie i verdi arsenicali.

La reazione che si stabilisce fra il bicromato ed il solfato, dà luogo a svolgimento di gas ossigeno: nel prodotto si riscontra il sesquiossido di cromo estremamente diviso e compartito in modo uniforme nella massa, a sua volta costituita di calce, solfato potassico, gesso indecomposto e forse di tracce di solfato di cromo. La reazione stessa s'interpreta coll'equazione.

$$2Cr_2O_7K_2+2SO_4Ca=2CaO+2SO_4K_2+3O_2+Cr_2O_3$$

La teoria indicherebbe quindi che le sostanze reagenti dovessero essere prese in quantità proporzionali al rispettivo peso molecolare; approssimativamente nei rapporti di 3 p. di cromato e due parti di gesso. La pratica però istruisce come, seguendo

tale norma, non si arrivi mai alla completa decomposizione del bicromato, il quale si discioglie poi nelle acque di lavamento del prodotto di calcinazione. Sembra che un'eccedenza di gesso valga a minorare questo inconveniente : ecco perchè furono date superiormente proporzioni che si scostano da quelle suggerite dalla teoria.

Il *verde cromo economico* così preparato possiede quasi tutte le proprietà dei verdi congeneri. É solido, insolubile nell'acqua e negli acidi, inalterabile agli agenti chimici ed atmosferici, e la luce lo modifica solo nell'avvivare il tono della sua tinta.

Si fissa facilmente sui tessuti: il che provai col macinarlo con acqua che teneva disciolta un po' di gelatina animale, e quindi mescolarlo a cellulosa pura, bianca, mordenzata con acetato d'alluminio; riducendo da ultimo questa in lamina sottile (carta). La lamina disseccata non cedeva in alcun modo il colore, ed aveva una bella tinta uniforme.

Le sostanze nelle quali si trova suddiviso il sesquiossido di cromo, dopo lavato il verde, lungi dall'essere dannose, o per lo meno inutili, si rendono vantaggiose ed in certa guisa necessarie coll'impartire peso e corpo alla massa colorante il che, unitamente al costo tenuissimo di uno dei fattori, il gesso, ed al processo di preparazione semplice, piano, e poco dispendioso del verde, viene a giustificare la denominazione di *verde cromo economico*, ad esso impartita.

Non dubito punto che il nuovo verde, sul quale mi riprometto di compiere studii per stabilire meglio le proporzioni delle sostanze reagenti, le condizioni della sua formazione e la natura dei corpi che lo costituiscono, non rappresenti un colore plastico, sostituibile al *verde Guignet* in ceramica, in pittura, nella fabbricazione di tele stampate e carte dipinte.

Ricerca dell'alcool amilico nello spirito di vino;

del Dr. CIRO BETTELLI

Fra i prodotti secondari che comunemente si trovano mescolati all'alcool vinico ordinario, l'alcool amilico è fra questi il più disgustoso pel suo odore, e ad un tempo il più nocivo all'organismo per la sua azione stupefacente.

All' assaggio grossolano che comunemente veniva praticato, il prof. Casali sostituì un suo processo, consistente nell'evaporare una data quantità di alcool sospetto sopra un acetato alcalino (seccato per fusione), evaporazione che si compie alla temperatura del b. m. fra il 50 e 55° centg.: il residuo possiede odore amilico; su questo vengono praticate le reazioni, del coloramento coll'acido solforico e ad un tempo l'eterificazione.

Il processo del Bettelli consiste, nel diluire 5cc. circa di alcoole sospetto, con 6 o 7 volumi d'acqua, aggiungervi 15 o 20 goccie di cloroformio, dibattere fortemente e lasciare in riposo. Si raccoglie il cloroformio deposto, si lascia evaporare spontaneamente; rimane come residuo l'alcool amilico, riconoscibile al noto odore e sul quale si può operare la reazione coll' acido solforico, e l'altra dell'acetato alcalino unitamente all'acido sudetto. Quando si procede all'eterificazione, bisogna avvertire di proporzionare l'acetato al residuo ottenuto, poichè qualora quello fosse in eccedenza l'acido acetico potrebbe mascherare l'odore grato dell'etere amilacetico.

Questo spedito e semplice processo permette di scoprire l'alcool amilico ad $1/2$ millesimo, e può quindi tornar utile tanto ai chimici che ai farmacisti.

Laboratorio chimico Farmaceutico. R. Università Bologna.

J. MACAGNO — Procedimento volumetrico per dosare l'acido fosforico.

Il migliore metodo per dosare l'acido fosforico è stato, fino ad ora, quello di Sonnenschein, se non che quando si tratta di dover dosare sopra un numero considerevole di campioni di terre, di ceneri ecc. l'acido fosforico, riesce abbastanza lungo e forse anche incomodo.

Il metodo di Sonnenschein consiste nello sciogliere la sostanza da analizzare nell'acido nitrico, poi precipitare con una soluzione nitrica di molibdato ammonico ed il precipitato, sciolto nell'ammoniaca, riprecipitarlo con un sale ammonico-magnesiaco. Ora l'autore crede che per semplificare il processo si potrebbe, a dirittura, nella soluzione ammoniacale del precipitato fosfo-molibdico, determinare il molibdeno in essa contenuto e da questo dedurre l'acido fosforico corrispondente.

Data infatti una soluzione alcalina di acido molibdico, si può col seguente processo volumetrico determinarne con facilità ed esattezza la quantità.

Acidulando questa soluzione con HCl o H_2SO_4 e trattando con Zn, l'acido molibdico che essa contiene si riduce e passa allo stato di sesquiossido; la soluzione si colora in bruno intenso, e trattandola con permanganato potassico, il sequiossido ritorna allo stato di acido, e la soluzione si scolora.

Se dunque la soluzione permanganica che si adopera, sarà convenientemente titolata rispetto all'acido molibdico che è capace di formare o meglio rispetto all'acido fosforico corrispondente, basterà conoscere la quantità impiegata di questo reattivo per avere l'acido fosforico cercato.

L'autore si dilunga sopra l'esecuzione pratica dell' operazione e poi dà i risultati di tre prove fatte su quantità note di acido fosforico, che noi riportiamo nella seguente tabella:

CORPO ADOPERATO	ACIDO FOSFORICO CONTENUTO	CENT. CUB. DI PERMANGANATO POTASSICO	ACIDO FOSFORICO TROVATO	ERRORE COMMESSO	
Pirofosfato di magnesia	gr.0,10815	30,2	gr.0,10809	0,00006	in meno
Id.	0,16001	44,3	0,15914	0,00087	»
Pirofosfato di soda	0,25801	71,6	0,25722	0,00079	»
Id.	0,18409	51,1	0,18357	0,00052	»
Fosfato di ferro. .	0,22998	64,3	0,23099	0,00101	in più

Come si vede gli errori sono tollerabilissimi.

Si potrebbe, dice l'autore, muovere un'obiezione a questo procedimento analitico. Secondo Seligsohn, e come d'ordinario si ammette, il precipitato fosfo-molibdico, disseccato a 100° ha la seguente composizione:

Acido molibdico	90,744
Acido fosforico	3,142
Ossido di ammonio	3,570
Acqua	2,544
	100,000

e questo non sarebbe il resultato di qualche prova soltanto, ma secondo Seligsohn sarebbe la composizione che per tale corpo deve ammettesi in media, poichè pare che la quantità di acido fosforico che esso contiene non sia costante. Allora l'autore con molti calcoli dimostra come anche, ammettendo questa incostanza di composizione del precipitato fosfo-molibdico, il di lui metodo è di molto vicino al vero essendo piccolissimi gli errori.

B. Sciacca

GRASSI — Sulla fermentazione dei mosti.

Una esperienza, quasi eguale a quella che anderemo e descrivere, l'autore la pubblicava nel num. 86 del Monferrato nell'ottobre del 1873, ma qui facciamo un sunto di questa seconda nota perchè conferma la prima.

L'A. procuratasi dell' uva perfettamente conservata ne estrasse il mosto, il quale sottoposto all' osservazione microscopica non conteneva cosa alcuna che potesse

scambiarsi con *cellule di fermenti viventi*. Da 20 a 25 cc. di mosto furono immediatamente introdotti in un pallone di vetro della capacità di 500 cc. ne fu chiuso il collo a fusione di vetro e si tenne il pallone per molto tempo alla temperatura dell'acqua bollente.

Si lasciò il tutto durante otto giorni in un ambiente, la cui temperatura variò da 16° a 21° e si ebbe cura di agitare violentemente, almeno due tre volte al giorno, il mosto contenuto nel pallone Scorso il detto tempo si ruppe la saldatura e si esaminò immediatamente il mostro al microscopio, e si trovarono i soliti *mycodermi* o *saccaromyces* in quantità rilevante e in istato tale da togliere ogni dubbio che potessero essere cellule morte; infatti molte erano dotate di cellule figlie e contenevano la sostanza protoplasmatica.

La dimensione delle cellule era però minore di quelle che si sviluppano nelle condizioni ordinarie, e l'A. crede che dipenda dalla forte ossidazione del mosto favorita in questo caso dall'alta temperatura.

Infine l'A. conchiude dicendo: « In ogni modo si conferma quanto riguarda l' alta temperatura ed il volume d'aria racchiuso col mosto, e per schiarire poi le ipotesi ora emesse mi riserbo d' intraprendere altre ricerche racchiudendo col mosto oltre ad un certo volome d' aria, qualche materia che, senza alterare il mosto, possa fornirgli maggior dose di ossigeno.

B. Sciacca

SOMMARIO DI GIORNALI

Journal für praktische Chemie

V. 9, n. 4 e 5 1874

G. Wiedemann — *Delle proporzioni secondo le quali si combinano le basi e gli acidi.*

Da una bella serie di ricerche dell'autore conseguita:

1. Se ad una soluzione acquosa di ossido ferrico colloide si aggiunge acido solforico in grande quantità, cresce a poco a poco la quantità di solfato ferrico che va formandosi, ma una parte dell'ossido ferrico colloide e dell'acido solforico rimane sempre libera. Anche se le quantità dell'acido solforico e dell' ossido ferrico stanno tra loro come i rispettivi equivalenti, la combinazione avviene per 75 p. 0/0: il 25 p. 0/0 dell'uno e dell'altra sostanza rimane libero. Se l'acido solforico è in quantità minore di equivalente, la dose del solfato ferrico dapprincipio aumenta più rapidamente dell'aggiunta dell'acido, poi a poco a poco si avvicina ad un massimo: cosicchè 1/2 equivalente aggiunto alla soluzione fa combinare 15 p. 0/0, un altro 1/2 equivalente solamente 4 p. 0/0 dell'ossido libero.

Ponendo 4 eq. di acido solforico con 1 eq. di ossido ferrico, quasi tutto l' ossido rimane combinato.

2. Variando la diluzione dei liquidi, varia la quantità della combinazione che può formarsi: cosicchè quando questa combinazione fosse insolubile, è chiaro, che ad ogni precipitazione succederebbe una nuova combinazione, e così di seguito fino a che tutta la base e tutto l'acido non si fossero trasformati in un sale insolubile.

3. Aggiungendo ad 1 eq. di ossido ferrico acido solforico in eccesso, la quantità dell'acido libero diminuisce fino a che la quantità totale dell'acido (libero e combinato) non ha raggiunto poco più di 1 eq. Per ulteriori aggiunte la quantità dell'acido libero aumenta.

4. Se si divide la quantità di solfato formatosi da un eq. di ossido ferrico per la proporzione dell'acido adoperato, resulta, che l'ossido di ferro combinato con uguali quantità di acido è massima, quando la quantità dell'acido è maggiore di 1 eq. per ogni eq. di ossido. Per quantità maggiori di acido, la dose dell'ossido unitasi con 1 eq. di acido è minore.

Questi diversi fatti si possono ben spiegare riflettendo, che oltre l'affinità reciproca dell'acido e della base, deve esercitare una qualche influenza l'attrazione dell'acqua per l'acido solforico maggiore di quella che la stessa acqua ha per l'ossido ferrico: inoltre i fenomeni calorifici che avvengono nell'atto in cui si mescola l'acido solforico al liquido, e quelli che accompagnano la combinazione, debbon pur' essi contribuire sull'esito ultimo della reazione delle due sostanze.

Dr. J. Donath — *Delle sostanze che impartiscono la reazione acida all'urina.* Liebig attribuì al fosfato acido di sodio la reazione acida dell' urina. Donath ha sciolto insieme acido ippurico e fosfato neutro di sodio (PO_4Na_2H), e sia coll'evaporazione, sia coll'etere non ha potuto avere mai nè ippurato di sodio, nè fosfato acido di sodio: o per meglio dire dalla soluzione non ha potuto ricavare che fosfato neutro ed acido ippurico. Di più ha sciolto insieme fosfato acido di sodio (PO_4NaH_2) ed ippurato sodico ($C_9H_8NNaO_3$) ed anche in questo caso ha avuto acido ippurico libero e fosfato neutro di sodio. Lo stesso è avvenuto esperimentando con l'acido benzoico, e con l'acido urico. Il fosfato sodico non fa che aumentare la solubilità degli acidi liberi (urico, ed ippurico) e per tal modo viene esclusa la presenza dei fosfati acidi nell'orina.

W. Stein — *Scomparsa dello splendore delle fiamme per mezzo dell'azoto e di altri gaz.*

Introducendo in una fiamma splendente dell'azoto oppure altri gaz inerti, lo splendore scompare. Ciò avviene in parte per il raffreddamento che subisce la fiamma, in parte per la diluzione del gaz. L'A. si è studiato di stabilire quanto spetti all'una e quanto all'altra causa l'effetto dello estinguersi dello splendore. Egli ritiene, come probabile, che nell' interno della fiamma possa introdursi tanta aria da convertire tutto il C combinato all'H in CO_2.

O. Bach — *Ricerca dell' aloe e dei corpi amari consimili.*

I principii attivi dell'aloe, della colloquintida, dell'assenzio e della genziana sono solubili nell'acqua: gli altri tutti sono insolubili. Di questi ultimi si sciolgono nell'etere i principii amari dell'agarico e della scamonea, mentre la resina della sciarappa è insolubile anche nell'etere. L'A. indica varie reazioni, che possono tornare utili a coloro che debbono investigare la composizione di qualche medicamento o di qualche specifico più o meno ciarlatanesco. Molto delle reazioni assegnate da Bach a questo o a quel principio ci sembrano un po' troppo generiche: p. e. egli dice: la soluzione acquosa di aloe da' con acetato di piombo un voluminoso precipitato giallo; con nitrato mercurioso dopo lungo riposo un precipitato polverulento. Noi non riteniamo questi fatti come caratteristici. Nullameno raccomandiamo a chi può interessare l'argomento, la memoria originale del sig. Bach.

R. Boettger — *Conservazione e proprietà delle lamine di palladio saturate di* H *per via elettrolitica.*

Il palladio puro non ha di per se alcuna azione riduttiva: ma se una volta è stato adoperato come Katode, anche se si scaldi tanto, che gocciolandovi sopra dell'acqua questa sia respinta con grande strepito, il palladio conserva sempre la virtù di ridurre in 10 minuti 1000 di una soluzione contenente $1/1000$ di ferricianuro potassico in ferrocianuro: solamente con lungo e protratto infuocamento fino al calor rosso la perde.

Pl e Ni si appropriano l'H nascente (senza ricorrere all'elelettrolisi dell'acqua): Co e Sn per via ettrolica si caricano di H, ma in piccolo grado. Una lamina di Pl rivestita di Pl nero si carica di H prontamente. Quando questa lamina è satura d' H se si asciuga sollecitamente, da se stessa si scalda fino all' ignizione. L' etere assoluto pone in libertà l' H assorbito dalla lamina ricoperta di nero, ma solamente in parte: l'etere forse è in parte convertito in etilene. Una lamina bianca di Pl caricato di H non svolge gaz coll' etere. Il Pl idrogenato a poco a poco perde la sua virtù riduttiva: Boettger possiede una medaglia di *palladio idrogenico* preparata da Graham stesso, che più non gode della facoltà di ridurre il ferricianuro potassico. l'A. per poter conservare il Pl idrogenato, scaccia tutta l'aria della lamina tenendola immersa per 8 giorni nell'acqua bollente; indi la lamina preparata viene immersa nell'alcoole assoluto e nell'etere.

Troost ed Hautefeuille — *Notizia sul palladio idrogenato.* (*Dai Comptes Rendus* de l'Acad. de France. Vedansi gli estratti dei giornali francesi,

R. Schenk — *Fosfuro tetranichelico.*

Facendo agire l'idrogeno fosforato nascente sull' idrato di ossido nicheloso l'A otteneva un precipitato bruno, che conteneva 66,64 0/0 di Ni e 16,78 0/0 di P: quindi era probabilmente un ossifosfuro $Ni_2P_2O_4$.

Adoperando, invece, soluzione nichelica con tanto acido tartarico, che la KOH non producesse più precipitato, l'idrogeno fosforato nascente dà origine al fosfuro Ni_4P_2

Ni—P☰Ni
= ⁞
Ni—P☰Ni . Questo fosfuro si scioglie lentamente nell'HCl allungato; come il ferro nell'acido nitrico allungato si discioglie prontamente, mentre nell'$HAzO_3$ concentrato divien passivo: lentamente viene attaccato dall'acqua regia: esso non è magnetico.

L'A. esperimentando per ottenere il fosfuro di rame si è persuaso che l'acqua d'idratazione degli ossidi è la causa delle grandi difficoltà che s'incontrano nella preparazione di prodotti puri.

R. Schneider — *Nuovi solfosali.*

Solfido indiopotassico K_2S,In_2S_3.

Si ottiene fondendo 1 p. di ossido d'indio, 6 p. di potassa e 6 p. di zolfo: trattando poi la massa fusa con acqua si separano lamine cristalline rosse del nuovo sale, che appartengono al sistema quadrato.

Fuori del contatto dell'aria in una corrente d'idrogeno possono fondersi senza alterazioni; a contatto dell'aria si produce una polvere giallo bruna, contenente solfato potassico, ed un solfato basico insolubile. Gli acidi scompongono facilmente questo solfosale. Il nitrato d'argento sciolto nell' acqua trasforma questo sale nel composto $Ag_2S.In_2S_3$ che è nero lucente e conserva la forma cristallina del sale potassico.

Solfido indiosodico $Na_2S,In_2S_3+2H_2O$.

Fondendo 1 p. di ossido d'indio, 6 di soda e 6 p. di zolfo, e trattando poi la massa fusa con acqua, si ottiene una soluzione giallo bruna, dalla quale poi si depone una polvere fioccosa bianco sporca che è l'idrato del solfido indio sodico. Lavata e seccata a 100° questa combinazione ha l'aspetto di frammenti brunastri: a temperatura elevata perde l'acqua e diviene anidra. Gli acidi lo scompongono facilmente.

Il precipitato che si forma nelle soluzioni d' indio e d' acido tartarico col solfuro d'ammonio, nonchè quello che si produce nelle soluzioni dello stesso metallo col solfidrato di solfuro ammonico, è ritenuto come idrosolfuro d'indio. L'A. invece, crede sia solfido indio-ammonico idrato. e suppone che esista anche il corrispondente composto potassico.

J. Volhard — *Nuovo metodo per determinare volumetricamente l'argento.*

I solfocianuri producono nelle soluzioni acide dei sali argentici un precipitato bianco simile all'aspetto ed insolubile quanto all'AgCl. Lo stesso precipitato di solfocianuro di Ag produce la soluzione del solfocianuro di ferro che a contatto dei sali d'argento

perde il suo color rosso. Se si affonde a goccie a goccie una soluzione di solfocianuro potassico in una dissoluzione acida di argento, alla quale sia stato aggiunto piccola dose di solfato ferrico ogni goccia di soluzione solfocianica produce una nube rossastra, che coll'agitazione scoparisce. Il liquido rimane perfettamente bianco fino a che resta Ag in soluzione; precipitato tutto questo metallo, allora diviene permanente il colore rossastro del solfocianuro ferrico. Se si conosce quanta soluzione di KCAzS corrisponde ad una determinata quantità di Ag, si può procedere con sicurezza a determinare l'Ag in ogni soluzione acida.

Questa è la base fondamentale del nuovo metodo di Volhard, che si raccomanda come facile e preciso sopra ogni altro. Con questo si possono separare tutti gli elementi che formano coll'Ag un precipitato insolubile, e poi titolare l'eccesso dell'Ag col solfocianuro potassico. Quindi può rendere non pochi servigi anche nello studio delle sostanze organiche contenenti Cl,Br ed I.

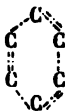
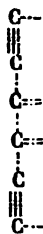
Dr. D. Macaluso — *Ricerche sopra la polarizzazione galvanica per mezzo del cloro e dell'idrogeno.*

L. Henry — *Ricerche su i derivati della glicerina.*

Dei derivati diallilici:

1. Ottibromuro di dipropargile $C_6H_6Br_8$.

L'A. aveva già preparato il tetrabromuro: ora unendo questo bromuro liquido con 4 pesi atomici di Br, anche all'ordinaria temperatura si produce l'ottibromuro, che si ottiene in cristalli col solfuro di carbonio, che appartengono al sistema triclinico. L'ottibromuro è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcoole e nell'etere: fonde a 140°,5 e volatilizza senza scomporsi.

Il dipropargile o diallilenile è adunque, ottivalente: esso è isomero colla benzina. Nei derivati benzinici i 6C sono disposti in catena chiusa; nei dipropargili in catena aperta:

Catena chiusa della benzina

Catena aperta del dipropargile

2. Tetrabromuro di dibromodiallile.

Il dibromallile $C_6H_8Br_2$ si unisce con 2Br, dando origine al tetrabromuro

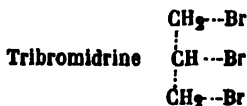
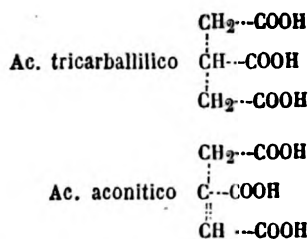
$$\begin{matrix} C_3H_4Br - Br_2 \\ | \\ C_3H_4Br - Br_2 \end{matrix}$$

il quale forma da prima una poltiglia cristallina, che si pone su mattoni porosi; indi si fa cristallizzare nell'alcoole. Si presenta in lamine madreperlacee, fonde tra 76° e 77°: sciogliesi bene nell'etere, massime caldo.

L'A. trova tra il diallile, il dipropargile e certi acidi polibasici delle importanti relazioni. Per la formazione dell'atricarballilico dalla tribromidrina si possono ammettere le seguenti formole di struttura:

$$\text{Tribromidrine} \quad \begin{matrix} CH_2 - Br \\ | \\ CH - Br \\ | \\ CH_2 - Br \end{matrix}$$

Ac. tricarballilico
$$\begin{array}{l} CH_2\text{---}COOH \\ \vdots \\ CH\text{---}COOH \\ \vdots \\ CH_2\text{---}COOH \end{array}$$

Ac. aconitico
$$\begin{array}{l} CH_2\text{---}COOH \\ \vdots \\ C\text{---}COOH \\ \vdots\vdots \\ CH\text{---}COOH \end{array}$$

Egli crede che per l'elettrolisi dell'acido aconitico debba ottenersi il dipropargile; e per mezzo del tribromuro di propagile $(C_3H_3Br)\text{---}Br_2$ e del KCAz, spera poter conseguire la sintesi dell'acido aconitico.

T. Petersen — *Feldspato triclino.*

L'A. ha analizzato il felspato triclino che trovasi nella dolerite di Frauenbergs presso Heubac, e ha trovato che le cifre ottenute concordarono con quelle che rispondono alla formola dell'audesina, che egli ritiene come una specie ben distinta. Ecco quali formole molecolari assegna Petersen ai feldspati:

Ortoclasimonoclino $RAl_2Si_6O_{16}[R=K_2]$.
Hesalofane $RAl_2Si_4O_{12}[R=K_2+Ba]$.
Albite triclinica $RAl_2Si_6O_{16}[R=Na_2]$.
Oligoclasi $RAl_2Si_5O_{14}[R=Na_2+K_2+Ca]$.
Audesina $RAl_2Si_4O_{12}[R=Na_2+Ca]$.
Labradorite $RAl_2Si_3O_{15}[R=Ca+Na_2]$.
Anortite $RAl_2Si_2O_8[R=Ca]$.

A. Gawolovski — *Modo comodo per polverizzare i clorati.*

Immergendo in una soluzione saturata a caldo di un clorato una lamina di vetro, il sale si depone in piccòle particelle sul vetro; da cui si distacca con una carta.

F. Sestini.

Bulletin de la Société chimique de Paris

t. XXI dal n°. 1 al 6.

F. Radominski — *Nota sopra un fosfato di cerio contenente fluoro*, p. 3.

L'autore ha trovato a Kârarfvet presso Fahlun in Svezia un minerale che è ivi considerato come monazite poichè contiene acido fosforico ed ossido di cerio lantanio e didimio; egli vi ha pure rinvenuto del fluoro ed ossido di ferro, ciò che non ha luogo per la monaziti analizzate da Kersten, Hermann e Damour, e si riserva di publicare in seguito i risultati dell'analisi.

J. Riban — *Sul terebene*, p. 3 4.

Orlowski ha pubblicato alcune ricerche sul terebene, ed ha avuto gli stessi risultati di Riban pubblicate sei mesi prima (Gazz. chim. t. IV, p. 80). Questi ora fa una reclamazione di priorità.

J. Riban — *Sulla trasformazione dell' essenza di terebentina e del terebene in cimene*, p. 4-8.

L'autore ha precedentemente mostrato che nella preparazione del terebene con l'essenza di terebentina ed acido solforico (Gazz. chim. t. IV, p. 80) si forma sempre del cimene. Wright crede che questo cimene esista bello e formato nella essenza

di terebentina perchè: 1. Le parti dell'olio di moscada bollenti a 163-164° contengono del cimene, ed è probabile che i prodotti passanti al disotto di questa temperatura, ne contengano pure, e che ciò che ha luogo per questa essenza abbia pure luogo per l'essenza di terebentina. 2. L'olio di moscada e l'essenza di terebentina danno acido tereftalico per ossidazione e cimene per l'agitazione con l' acido solforico, mentre che l'esperidene non fornisce, secondo esso, in queste condizioni, nè acido tereftalico nè cimene, e quindi è probabile che la formazione di quest'acido provenga dal cimene preesistente nei due primi carburi: 3. la formazione dell' acido solforoso proviene dall'azione dell'acido solforico sui polimeri e materie umoidi formati; 4. finalmente operando con cura l'autore ha ottenuto cimene dall'essenza di terebentina con formazione di una sola traccia di acido solforoso.

L'autore non può ammettere la presenza del cimene nell' essenza di terebentina solo perché esso si trova nell'isomero, olio di moscada. L' esperidene che non fornisce a Wright nè cimene nè acido tereftalico, essendo un carburo isomerico con l'essenza di terebentina non si comprende perchè non si comporterebbe differentemente con gli stessi reattivi. In una parola l'autore dice essere impossibile di potere per analogia applicare ad un corpo proprietà che si sono dedotte dallo studio di sostanze isomeriche. Inoltre l'autore crede molto probabile che i due atomi d'idrogeno del terebene siano bruciati dall'ossigeno dell' acido solforico per dare origine al cimene, e questa ossidazione avviene anche alla temperatura di 0°, come l' autore ha potuto ora constatare.

S. Cotton — *Nuove reazioni colorate del fenato d'ammoniaca, al proposito dell'acido eritrofenico*, p. 8 10.

L'autore nel dicembre 1872, volendo trasformare l'acido fenico in anilina per mezzo dei sali ammoniacali, ha visto prodursi a parecchie riprese una bella colorazione bleu; perlocchè supponendo una ossidazione ha esaminato l'azione del cloro e degli ipocloriti sopra un miscuglio d'acido fenico ed ammoniaca.

Azione degli ipocloriti alcalini. 1. Un miscuglio d'acido fenico e d'ammoniaca prende una bella colorazione bleu in presenza degli ipocloriti alcalini; l' aria favorisce lo sviluppo del colorito.

2. Trattando l'acido fenico con ipoclorito di calcio e riscaldando, l'ammoniaca aggiunta dopo il raffreddamento non produce nessuna colorazione.

3. Se questo stesso trattamento si fa a freddo, si ha colorazione bleu.

4. Inaffiando con dell' acido fenico liquido l' ipoclorito di calce si ha sviluppo di calore, coloramento bruno dell'acido, e mettendo il miscuglio in un piattello in mezzo ad uno strato sottile d'ammoniaca, il pezzo d'ipoclorito prende un colore bleu.

Gli ipocloriti alcalini si comportano egualmente, e gli ipobromiti danno la stessa reazione in una maniera più netta e più intensa.

Quando l'ipoclorito agisce sul miscuglio dei due corpi si può riscaldare senza nuocere allo sviluppo dal colore.

Azione dell'acqua di cloro. 5. Trattando l' acido fenico con acqua di cloro e poi con ammoniaca non si ha colorazione.

6. Sciogliendo l' acido fenico nell'ammoniac e aaggiungendo goccia a goccia dell'acqua di cloro, si ha una colorazione verdastra che passa rapidamente al bleu; e questa passa al rosa per l' azione degli acidi e di nuovo al bleu per l' azione degli alcali. Questa reazione (n° 6) presenta alcune difficoltà per riuscire bene; il bromo invece produce la colorazione senza alcuna precau-zione.

L'autore ripetè le stesse esperienze con le ammoniache composte, ed ottenne un bleu magnifico trattando con gli ipocloriti un miscuglio d' acido fenico ed anilina; contemporaneamente Jaquemin pubblicò un lavoro sullo stesso argomento.

7. Trattando un miscuglio d' acido fenico ed anilina con acqua di cloro si ha una colorazione rossastra che passa al bleu con gli alcali (esperienza di Jacquemin).

8. Trattando l'anilina con acqua di cloro, essa si colora in violetto (reazione conosciuta); filtrando per separare lo eccesso di anilina e saturando con ammoniaca per

distruggere l'eccesso di cloro, il liquido diviene bruno, ed aggiungendo acido fenico bleu.

9. Inversamente, agitando l' acido fenico con acqua di cloro, saturando con ammoniaca in eccesso per distruggere il cloro, e aggiungendo anilina non si ha colorazione.

Gli ipocloriti danno reazioni analoghe. Il bromo e gli ipobromiti non danno niente.

Da tutte queste esperienze l'autore tira le seguenti conclusioni:

1. Il colore derivato dal fenato d'ammoniaca offre molta analogia con quello che deriva dal fenato d'anilina.

2. L'azione del cloro e degli ipocloriti su questi due composti, può servire come carattere distintivo dell'acido fenico ma non dell'anilina.

3. Il bromo e gli ipobromiti costituiscono dei reattivi sensibilissimi per distinguere il fenato d'ammoniaca dal fenato di anilina. (Per fenato d'ammoniaca e d'anilina l'autore non intende sali definiti).

J. M. Maisch — *Sulla canfora monobromurata,* p. 33.

La preparazione di questo prodotto ha luogo in tre fasi:

1°. Combinazione del bromo colla canfora (dibromuro) a dolce temperatura, in presenza d'un poco d'alcool; 2° formazione del derivato monobromurato alla temperatura di 132°; 3°. utilizzazione del residuo oleoso, che a 260° si trasforma in derivato monobromurato.

Cristallizza dall'alcool in prismi incolori ; si fonde a 67° e bolle a 274°; secondo Swartz dà con l'acido cloridrico e bromidrico delle combinazioni liquide,delle quali probabilmente è costituito il residuo oleoso che si forma nella sua preparazione, e che si scompone parzialmente a 260°. *Chemisches Centralblatt,* t. IV, p. 437.

Laffitte — *Modo d'impiego della gomma per preparazioni,* p. 40.

Questa materia, che serve alle preparazioni dei tessuti di lana cotone e seta, essendo insolubile nell'acqua fredda, evita le macchie d'acqua sul tessuti preparati.

Si prende acqua distillata o di fiume, vi si mettono due o tre pugni di crusca per ogni secchio d'acqua, e si serve del liquido chiaro per fare i bagni di gommaggio.

Si mette la gomma in un bacino e vi si versa l'acqua bollente sino a che la pasta sia divenuta filante; si lascia riposare per 10 minuti, si decanta e si versa nei bagni di gommaggio caldi o freddi. I tessuti acquistano in questo bagno, solidità, flessibilità e morbidezza. *Moniteur de la Teinture,* 20 ottobre 1873.

L. Smith — *Produzione dei carbonati alcalini per mezzo dei solfati per via umida,* p. 41.

Questo processo di laboratorio consiste a disciogliere 5 parti di solfato di potassa nell'acqua di Seltz, ad aggiungervi 7 p. di carbonato di barite precipitato, e ad agitare per 4 o 5 ore.

La soluzione contiene carbonato di potassa senza traccia di solfato.

Chemical News, t. XXVII p. 316.

E. Croissant ed L. Bretonniere — *Sopra nuove materie coloranti,* p. 41.

Gli autori brevettarono un processo di trasformazione dei corpi organici in vere materie coloranti e i nuovi prodotti tintoriali che ne derivano. La segatura di legno l'umus dei vecchi alberi, le corna, la crusca, l' amido, il glutine, ecc., disidrogenati ad alta temperatura con lo zolfo, danno prodotti, che gli autori considerano come *solfuri organici,* diversamente colorati, e la gradazione del quale colore, dipende dalla temperatura.

Per trasformare per esempio, la crusca in materia colorante si fa una pasta di essa con soda caustica e fiore di zolfo in proporzione determinate; scaldando poscia a 250-300° si sviluppa dell'idrogeno solforato e si trova, dopo il raffreddamento, un prodotto nero solubile nell'acqua, la quale si colora in *verde di vessica.*

Moniteur de la Teinture, 20 ottobre 1873.

Th. Schuchardt — *Impiego del bisolfito di soda come anticloro nell' imbiancamento,* p. 43.

L'autore fa vedere gl'inconvenienti che si presentano nell' impiego dell' iposolfito di soda come anticloro, prodotti dal deposito di zolfo, e raccomanda invece l'impiego del bisolfito. *Moniteur de la Teinture*, 20 novembre 73.

L. Bondonneau — *Della destrina*, p. 50.

Mulder ammette l'esistenza di tre destrine isomere corrispondenti ciascuna ad un processo differente di fabbricazione: torrefazione dell'amido, azione della diastasi ed azione degli acidi diluiti.

Queste tre destrine hanno due reazioni comuni di ridurre i liquidi cupro-alcalini e di dare una colorazione bruna con gli alcali caustici. Secondo l'autore però queste proprietà sono egualmente quelle del glucoso, il quale accompagna sempre la destrina, Infatti se si riduce il glucoso contenuto in una destrina con il liquido cuproalcalino, il liquido restante e contenente destrina non riduce più l'ossido di rame.

L'autore dà il seguente metodo di preparazione della destrina pura: si impiega una destrina del commercio ottenuta per torrefazione e contenente 2,40 0/0 di glucoso; si stempera con gran cura nell'acqua fredda sino a 2 o 3° B; indi si distrugge il glucoso aggiungendo bicloruro di rame e poscia poco a poco soda caustica sino a dissoluzione del precipitato, si tiene per mezz'ora all'ebollizione; dopo raffreddamento si decanta, si concentra il liquido bleu, si acidifica con acido cloridrico il liquido freddo, si precipita la destrina con alcool e si secca a 70° in una stufa.

Questa destrina bianca è solubilissima nell'acqua fredda, si colora in rosso carico col jodio e contiene al massimo $^2/_{1000}$ di glucoso formatosi nella disseccazione.

Questa destrina e quella preparata con gli acidi diluiti a 100° e purificate collo stesso processo, presentano le stesse reazioni e sono quindi unica materia. Esse non precipitano col liquido ramico, col nitrato di argento e col cloruro d' oro, nè si colorano con la soda caustica. Con l'acqua di barite o con l'acetato di piombo ammoniacale danno abbondanti precipitati.

Berthelot — *Preparazione dell'acido azotico anidro*, p. 53.

L'autore prepara l'acido azotico anidro col processo di R. Weber, modificandolo un poco. La maniera di operare è questa: Si raffredda l'acido azotico monoidrato con un miscuglio di neve e sale, vi si aggiunge poco a poco anidride fosforica evitando che la temperatura si innalzi al di sopra di 0°. Quando si è aggiunto all' acido azotico un poco più del suo peso di anidride fosforica, si distilla con estrema lentezza in una storta tubulata di una capacità di cinque a sei volte il volume del liquido. La massa si rigonfia, e per evitare ciò si mette la storta nella neve ogni volta che comincia a rigonfiarsi. Il prodotto, il quale è raccolto in bocce provvedute di turacciolo smerigliato, si presenta in grossi cristalli brillanti ed incolori, che, verso la fine dell'operazione sono accompagnati da una sostanza liquida (acido nitroso nitrico). Essi rappresentano il 60 o 70 0/0 della quantità teoretica del prodotto.

L'acido azotico anidro non è esplosivo; alla temperatura ordinaria si scompone in ossigeno ed acido ipoazotico; in contatto dell'aria si evapora lentamente senza avere il tempo di idratarsi e liquefarsi; la sua decomposizione alla temperatura ordinaria è accelerata dalla luce.

Berthelot — *Sull'azotito d'ammoniaca*, p. 55.

Si prepara precipitando una soluzione di azotito di bario puro con la quantità equivalente di solfato ammonico, e si svapora il liquido filtrato nel vuoto sulla calce sino a secchezza.

Si ottiene così l'azotito ammonico bianco, cristallino ma elastico e tenace; esso è neutro alle carte reattive ed è deliquescente.

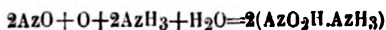
Questo sale si decompone alla temperatura ordinaria; scaldato a 60 o 70 a b. m. detona dopo alcuni istanti, e detona pure sotto il colpo del martello.

Per la decomposizione lenta fornisce azoto ed acqua, e per questa ragione non deve essere conservato in fiaschi, perchè l'acqua proveniente dalla reazione scioglie l'eccesso del sale solido e ne accelera la decomposizione.

Le soluzioni del sale si scompongono a freddo molto più presto del sale secco.

L'azotito d'ammoniaca secco può essere mostrato e forse preparato per l' azione del biossido di azoto ed ossigeno sull'ammoniaca; però siccome per la reazione vi ha bisogno di acqua, si sviluppa pure dell'azoto:

$$2AzO+O+2AzH_3=Az_4+3H_2O$$

$$2AzO+O+2AzH_3+H_2O=2(AzO_2H.AzH_3)$$

Berthelot — *Sui liquidi titolati di permanganato potassico,* p. 58.

L'autore avendo avuto l'occasione di impiegare frequentemente i liquidi titolati di permanganato potassico, ha riconosciuto che tra i processi principali, uno solo è il buono, cioè lo impiego d'una soluzione titolata d'acido ossalico puro; essendochè il solfato ferroso, il solfato di ferro e potassio, quello di ferro e d'ammoniaca sono alterabilissimi; inoltre l'impiego del ferro metallico fa incorrere in un errore spesso grave dovuto alla presenza in esso del carbonio.

Ch. Horner — *Sugli spettri di assorbimento dei composti colorati di cobalto ottenuti nell'analisi pirognostica,* p. 63.

Lo spettro del vetro ottenuto sciogliendo in gran quantità l'ossido di cobalto nell'acido borico, è caratterizzato da tre *strie* l'una in B, l'altra in D (dal lato del verde) e la terza diffusa in F; 1 0/0 di carbonato di soda aggiunto al vetro fa scomparire la stria in B, quella in D si divide in due, l'una delle quali si diffonde dal lato del rosso, e l'altra molto larga arriva quasi ad E; F persiste, ed il violetto si oscura. Con 15 0/0 lo spettro è esattamente quello dell'acido borico puro; con 25 0/0 la stria in D si scosta un poco dal lato del rosso, e al 30 0/0 questo cambiamento è accompagnato dallo spostamento della stria in F che occupa la posizione della linea E. Esso è lo spettro di assorbimento del vetro di borace saturo di cobalto.

Chemical News, t. XXVII, p. 241.

A. Sauer — *Azione dell'acido solforico e del cloruro ferrico sul cloruro d'argento,* p. 65.

Scaldando per lungo tempo il cloruro di argento precipitato, cristallizzato o fuso, con acido solforico concentrato, in una capsula di porcellana coperta, esso è scomposto completamente con sviluppo di acido cloridrico.

Il cloruro d'argento è solubile anche nel cloruro ferrico.

Zeitschrift für analytische Chemie, t. XII, p. 176.

W.-G. Mixter ed E.-S. Dana — *Calorico specifico del zirconio del silicio e del boro,* p. 68.

Gli autori hanno trovato per calorico specifico dal silicio il numero 0,16995 a 0,1704, fatta la correzione dovuta alla presenza del ferro e dello zinco si ottiene 0,171, che dà per calore atomico 4,858.

Per lo zirconio hanno trovato 0,6666 che dà per calore atomico 5,936, che conferma la formola $ZrO_2(Zr=89, O=16)$.

Infine per il boro cristallizzato hanno ottenuto 0,2518 che dà per calore atomico 2,745, numero molto più piccolo di quello che richiede la legge di Dulong e Petit.

Annalen der Chemie und Pharmacie t. CLXIX, p. 388.

Ch. H. Piesse — *Sul dosamento del carbonio e dello zolfo nella ghisa,* p. 68.

Si attaccano gr. 3,5 di ghisa con 35cc. d'una soluzione di cloruro ramico fatta sciogliendo gr 500 di cloruro in gr. 900 d'una soluzione satura di sal marino addizionata di 50 cc. d'acido cloridrico puro di 1,16 di densità, e di 50cc. d'acqua. Questa soluzione deve agire sulla ghisa senza sviluppo di gas idrocarbonato. Dopo due o tre ore di contatto il ferro è sciolto, ed il carbone, mescolato con il rame depositatosi è lavato con una soluzione ramica per levare l'eccesso di ferro, poscia con una soluzione di sal marino, per levare il rame e le ultime tracce di ferro, indi con acqua

distillata, e finalmente è seccato a 100° e bruciato con ossido di rame in un tubo ad analisi organica.

Il dosamento dello zolfo si fa attaccando gr.3,5 di ghisa con 30 a 40cc. di acqua regia (2 p. HCl e 1 p. $HAzO_3$), facendo bollire verso la fine della reazione e versando il liquido in una capsula di porcellana, nella quale si svapora a secco a bagno maria. Finalmente si tratta il residuo con HCl, si precipita la soluzione con cloruro di bario e si pesa il solfato. *Chemical News* t. XXVIII p. 198 e 248.

A. Esilman — *Dosamento dell'allumina e del ferro nei fosfati*, p. 70.

Questo processo è fondato su ciò: che l'allumina in presenza dell'acido fosforico è precipitata allo stato di fosfato tribasico $(PO_4)_2Al_2$, quando si fa bollire la sua soluzione in presenza d'un eccesso d'iposolfito di soda e d'acido acetico; per mezzo della calcinazione si libera questo precipitato dallo zolfo. In questo processo, che è applicabile al dosamento di piccolissime quantità d' allumina, bisogna assicurarsi che l'acido fosforico sia in eccesso.

Il ferro può essere dosato nel liquido filtrato, dopo distrutto l'eccesso d' iposolfito. *Chemical News*, t. XXVIII, p. 208.

W.-F. Donkins — *Dosamento dei nitrati nelle acque*, p. 70.

Si svaporano a secchezza, con aggiunta d'un poco di sale ammonico, 10cc. dell'aqua a saggiare, si scalda il residuo per dieci minuti con 3cc. d' un miscuglio di 1 vol. di fenol, 2 vol. d'acido solforico e 2 vol. d'acqua, si diluisce con acqua e si aggiunge ammoniaca in eccesso al liquido bruno.

Dopo mezz'ora si osserva una colorazione bleu se vi sono nitrati.

Operando nello stesso modo con una soluzione titolata di nitro, si può, mercè una comparazione colorimetrica, trovare la quantità di nitrato contenuta nell'acqua. Ciò si fa cercando la quantità di ciascun saggio che bisogna prendere per avere eguaglianza di tinta sotto egual volume. *Chemical News*, t. XXVIII, p. 254.

A. Vogel — *Sul metodo clorometrico di Gay-Lussac*, p. 73.

Come si sa questo metodo é fondato sulla ossidazione d'una soluzione titolata d'acido arsenioso col cloro. Or potendo quest' acido arsenioso ossidarsi alla lunga all'aria, l'autore consiglia di verificare questa alterazione ricercando l' acido arsenico nel liquido, per mezzo del solfato di magnesio e dell'ammoniaca.

Neues Repertorium für Pharmacie, t. XXII, p. 577.

L. Girgensohn — *Sull'albuminometria*, p. 73.

Dallo studio dei diversi processi di dosamento dell'albumina, Liborius ha riconosciuto che il metodo all'alcool dà i migliori risultati e che il dosamento può anche essere fatto precipitando l'albumina col tannino; questo metodo però non è applicabile, per delle ragioni ignote, al dosamento dell'albumina nell'urina.

L'autore avendo esaminato a fondo questo argomento, ha trovato che tutte le materie albuminoidi sono precipitate dal tannino, e che questo precipitato abbandona all'alcool tutto il tannino, restando la sola albumina, o mescolata con acido urico nel caso dell'urina.

Si aggiunge al liquido da esaminare la metà del suo volume di una soluzione di cloruro sodico al 20 %, e poscia una sufficiente quantità di soluzione di tannino. Si lava il precipitato prima con acqua e poi con alcool bollente, si secca e si pesa.

Nel caso di una analisi di urina, questa deve essere precedentemente addizionata di acido acetico e lasciata in riposo, per eliminare l'acido urico.

Neues Repertorium für Pharmacie, t. XXII, p. 557.

B. Brodie — *Sulla sintesi del gas delle maremme, dell' acido formico, e sulla decomposizione elettrica dell'ossido di carbonio*, p. 74.

Facendo passare parecchie volte in un tubo di vetro attraversato dalla scarica oscura, un miscuglio di idrogeno ed ossido di carbonio, si forma, dopo 5 ore, il 6 % di acetene; un miscuglio di acido carbonico ed idrogeno produce acido formico.

L'ossido di carbonio solo, sottoposto alla scarica indotta dà acido carbonico ed un

deposito rosso bruno, solubile nell'acqua, a reazione acida ed al quale l'autore attribuisce delle formole che differiscono tra loro di nCO, come C_4O_3, C_5O_4.

Chemical News, t. XXVII, p. 187.

Stokwis — *Sulla identità della coletelina e della urobilina*, p. 85.

La coletelina è il prodotto ultimo della ossidazione della bilirubina con l'acido azotico. Maly ha constatato l'identità di questa sostanza con l'urobilina o idrobilirubina, materia colorante dell'urina scoverta da Jaffé. L'urobilina si colora in rosso dopo addizione di acqua; essa è fluorescente naturalmente e dà una stria d'assorbimento per l'aggiunta di cloruro di zinco ed ammoniaca; la coletelina non avrebbe alcuna di queste tre proprietà. Stokwis al contrario le ha ottenute preparando la coletelina con un nuovo processo, cioè ossidando una soluzione alcoolica neutra di colecianina col cloruro di zinco e la tintura di iodio, o una piccola quantità di perossido di piombo. L'urobilina e la coletelina sarebbero dunque identiche.

Centralblatt n° 14, 1873.

Th.-R. Fraser — *Sull'antagonismo tra la belladonna e la fava di Calabar*, p. 86.

La dose minima per uccidere un coniglio di 3 1/2 libre è di 22 1/2 grani per l'atropina e di 1 1/4 grano per l'estratto di Calabar; il solfato d'eserina è 10 volte più attivo di questo estratto. I cani sono più sensibili dei conigli all'atropina; poichè bastano 15 grani per uccidere un cane di 16 libre, mentre che la dose d'eserina può essere triplicata o quatruplicata senza cagionare la morte dello animale, se si amministra contemporaneamnte una certa dose di solfato d'artropina.

Chemisches Centralblatt, t. VI, p. 695.

Th.-R. Fraser — *Sopra il kombo*, p. 87.

Il kombo è un veleno usato nell'Africa centrale per avvelenare i flèches. Proviene da una pianta rampicante legnosa che il professore Ollivera chiama *Strophanthus Kombe*.

I semi forniscono 25 0/0 d'un estratto alcoolico secco, che contiene la mettà del suo peso d'un olio neutro.

L'autore ne ha estratto il principio attivo che chiama *strophantina*. Introducendo 2 o 3 milligrammi di questo estratto disciolto in alcune gocce d'acqua, sotto la pelle di una rana. dopo mezz'ora si producono delle contrazioni, la respirazione cessa e le estremità si raffreddano. Il cuore si trova completamente paralizzato; i ventricoli sono pallidi e contratti e le orecchiette molto rosse e dilatate.

Archiv für Pharmacie (3) t. III, p. 229.

Fabbricazione del solfato di sodio col processo di **Hargreaves**, p. 87.

In questo processo si fa passare direttamente sul cloruro di sodio un miscuglio di vapor d'acqua d'aria e d'acido solforoso proveniente dalla combustione delle piriti. La reazione avviene nettamente ad una temperatura che non arriva al rosso scuro e senza che vi sia bisogno di scaldare, la reazione produce un calore sufficiente.

Bulletin de la Société d'encouragemente 1873, p. 360.

P. Tunner — *Sull'impiego delle scorie degli alti forni per le costruzioni*, p. 88.

Questo prodotto abbondante è stato utilizzato nelle costruzioni; granulandolo, mescolandolo poscia con calce mettendolo in forme sotto forte pressione in mattoni che si lasciano seccare all'aria.

Per facilitare la granulazione delle scorie si fanno colare, ancora fuse, in una corrente d'acqua. *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCX, p. 270.

W. H. Johnson — *Influenza degli acidi sul ferro e l'acciaio*, p. 89.

Le lamine d'acciaio e di ferro messe negli acidi diluiti (solforico e cloridrico) assorbono di questi liquidi.

Pesate dopo l'immersione e dopo averle scaldate, presentano una differenza di 0,01 a 0,037 0/0, proveniente dall'acido scacciato col calore.

Esse divengono fragili, e diminuisce la loro resistenza alla rottura.

Chemical News, t. XXVII, p. 176.

T. Bolas — *Sulla quantità d'alcool contenuto nel pane,* p. 89.

Il pane conserva ancora una parte dell' alcool formatosi durante la fermentazione. Quello di Londra, distillato con dell'acqua, ne dà 0,2 a 0,4 per cento.

Chemical News, t. XXVII, p. 271.

J. Parry — *Sulla riduzione dell'ossido ferrico col carbone nel vuoto,* p. 89.

Il carbone purificato di ogni materia volatile, riduce a bassa temperatura l'ossido ferrico, ma la decomposizione cessa bentosto; ad un' alta temperatura si effettua rapidamente: nel primo caso si produce circa due volte più d' acido carbonico che d'ossido di carbonio (in volume).

Le quantità di questi due gas sono quasi eguali quando si arriva alla temperatura di fusione del rame. *Chemical News*, t. XXVII p. 313.

Sull'impiego del solfato di magnesio e dell'acido solforoso nella tintura, p. 90.

Si è osservato da molto tempo che la lana tinta coi colori di anilina, con addizione di solfato di magnesia, resiste molto meglio al follone di quando non si fa quest'addizione, e ciò proviene dal fatto che il solfato di magnesia aderente alla fibra è scomposto dagli alcali impiegati nel follone, con formazione di materia insolubile, senza azione sulle materie coloranti.

Si è anche osservato che la tintura della lana in violetto metilico dà gradazioni molto più vive e resistenti, quando si fa intervenire l'acido solforoso.

Reimann's Faerberzeitung, 1873 n° 35.

Schweikert — *Sul tenore della glicerina in acqua, secondo la sua densità,* p. 91.

Ecco le densità osservate dall'autore, dei miscugli di acqua e di glicerina.

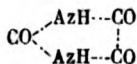
DENSITA'	ACQUA %	DENSITA'	ACQUA %	DENSITA'	ACQUA %	DENSITA'	ACQUA %
1,267	0	1,221	14	1,179	28	1,139	42
1,260	2	1,215	16	1,173	30	1,134	44
1,254	4	1,209	18	1,167	32	1,128	46
1,247	6	1,203	20	1,161	34	1,123	48
1,240	8	1,197	22	1,156	36	1,118	50
1,234	10	1,191	24	1,150	38		
1,228	12	1,185	26	1,145	40		

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCX, p. 318.

E. Grimaux — *Sintesi dell'ossalilurea (acido parabanico)*, p. 107.

Guidato da considerazioni teoretiche, l'autore ha fatto la sintesi dell' acido parabanico partendo dall'acido ossalurico.

L'acido ossalurico ben disseccato è stato trattato con due o tre volte il suo peso di ossicloruro di fosforo, ed il miscuglio riscaldato a 200. Dopo l'espulsione dell'ossicloruro, questa temperatura è stata mantenuta sino a che il cloruro corrispodente all'acido ossalurico $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{AzH\text{---}CO\text{---}COCl}{AzH_2}$, non perdeva più acido cloridrico. Il prodotto purificato per cristallizzazioni dall'acqua e dall'alcool ha tutti i caratteri dell'ossalilurea e la sua costituzione è:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup AzH\text{---}CO}{\diagdown AzH\text{---}CO}$$

E. Bourgoin — *Sulla solubilità dell'acido succinico nell'acqua*, p. 110.

Essendo molto diverse le cifre date dai chimici per la solubilità dell' acido succinico nell'acqua, l'autore ha fatto delle esperienze sull'argomento, ed ha avuto una curva di solubilità di cui la porzione compresa tra 0° e 50°, si confonde sensibilmente con quella che esprime la solubilità dell' allume potassico anidro, e si avvicina anche a quella del clorato potassico. Al di sopra di 50° la solubilità cresce molto più rapidamente di quella di questi due sali.

A. Carnot — *Nota sul trattamento metallurgico del minerale di bismuto a Meymac*, p. 113.

L'autore aveva precedentemente indicato (Gazz. chim. t. IV, p. 207) l'esistenza di un giacimento di bismuto in Francia. Ora accenna alla serie delle operazioni per mezzo delle quali si procede alla estrazione del metallo.

La sola specie minerale che si trova in sufficiente quantità per potere essere trattata, è il *bismuto idrocarbonato*, che risulta certamente dall' alterazione del solfuro. Questo minerale, che contiene piccole quantità di arsenico, antimonio, piombo, ferro e calcio, è stato trattato per via umida e non per via secca. Si attacca parecchie volte il minerale concassato con acido cloridrico, si precipita il bismuto, dalla soluzione leggermente acida per mezzo di sbarre di ferro, si lava con acqua si comprime, si secca rapidamente in una stufa e si fonde in un crogiuolo con del carbone, senza oltrepassare la temperatura del rosso, per non produrre volatilizzazione sensibile del metallo. Finalmente si fa colare in forme e si mette in commercio.

Il metallo così ottenuto può contenere piccolissime quantità di piombo arsenico ed antimonio, si termina di purificarlo coi processi ordinari per farlo servire alla preparazione del sottonitrato per gli usi della medicina.

P.-T. Cleve — *Sulle combinazioni del torio*, p. 115.

Il torio fu scoverto da Berzelius nel 1828 in un minerale molto raro detto *torite*; esso fu più tardi trovato da altri nella monazite nel pirocloro nell' euxenite nell'orangite ed in una varietà d'ortite delle vicinanze di Stocolma.

Berzelius avea osservato che il torio si deve collocare vicino al zirconio, ma intanto assegnava all' ossido la formola ThO; Delafontaine ha proposto invece per la torina l'altra ThO_2.

Peso atomico del torio. L'autore dall'esame del solfato e dell'ossalato essendo arrivato alle cifre 233,8 e 233,97 scelse 234 per peso atomico del torio.

L'ossido di torio ottenuto colla calcinazione dell'idrato è insolubile negli acidi diluiti ma si scioglie nell'acido solforico concentrato e caldo.

L'ossido ottenuto dalla calcinazione dell'ossalato si comporta diversamente con gli acidi volatili, come avea versato Bahr, e questa singolare reazione avea fatto credere all'esistenza del wasio. Gli acidi volatili come il nitrico ed il cloridrico sembrano dapprima senza azione sull'ossido; ma svaporando a b. m. l'eccesso d'acido si ottiene un residuo brunastro solubile nell'acqua pura. In questa soluzione, che è bianca come il latte e che diluita e vista per riflessione e trasparente come l'opale, l'addizione d'un poco d'acido cloridrico o nitrico o di certi sali, determina un precipitato caseoso solubile nell'acqua pura.

La soluzione dà con l'ammoniaca un precipitato voluminoso che rassomiglia alla torina idrata, ma che è insolubile negli acidi, anche bollenti. Evaporando dell'acido cloridrico sulla torina, si ottiene una piccola quantità di cloruro normale, che si può facilmente isolare. Si precipita la soluzione con un eccesso d' acido cloridrico, si ridiscioglie il precipitato nell'acqua e si ripete parecchie volte questo trattamento. Dopo disseccamento, il precipitato è in frammenti simili all'opale e contiene pochissimo cloro per poterne tirare una formola plausibile.

Esso è solubile nell'acqua e questa soluzione dà con l' ammoniaca un precipitato insolubile negli acidi diluiti, e che, disseccato a 100°, ha per formola $Th_4O_7(OH)_2$.

Idrato normale $Th(OH)_4$. Seccato a 100° contiene 88,60 0/0 di ThO_2; il calcolo ne esige 88,08.

Cloruro di torio. Si ottiene svaporando la soluzione ottenuta trattando il solfato di torio con cloruro di bario. Seccatto sull' acido solforico contiene $ThCl_4+8H_2O$, e se questo disseccamento si prolunga perde 3 o 4 molecole d'acqua.

Cloruro di torio e potassio $2ThCl_4,KCl,18H_2O$.

Cloroplatinato di torio $ThCl_4,PtCl_4+12H_2O$. Cristalli tabulari molto deliquescenti.

Silicofluoruro di torio. L'idrato di torio trattato con un eccesso d'acido fluosilicico dà una massa cristallina semitrasparente che, esposta sull'acido solforico, perde HFl e fluoruro di silicio.

Platinocianuro di torio $Pt_2Cy_8Th+16H_2O$. Cristallizza in prismi appiattiti d'un giallo verdastro molto solubili nell'acqua calda e poco nella fredda.

Ferrocianuro di torio $FeCy_6Th+4H_2O$. Polvere bianca ottenuta per l'aggiunta di un eccesso di ferrocianuro potassico al cloruro di torio.

Solfocianato di torio. La soluzione di torina nell'acido solfocianico lascia all'evaporazione una massa viscosa, che dà col cianuro mercurico un precipitato amorfo $Th\left\{\begin{matrix}(OH)\\ CyS3\end{matrix}\right. +HgCy_2+H_2O$, e pel raffreddamento del liquido filtrato si ottiene l'altro composto $Th\left\{\begin{matrix}OH\\ (CyS)_3\end{matrix}\right. +3HgCy_2+12H_2O$.

Azotato di torio $(AzO_3)_4Th+12H_2O$. Si ottiene in grandi tavole trasparenti per lo svaporamento lento e sull'acido solforico perde $8H_2O$.

Perclorato e clorato di torio. Masse saponacee igroscopiche.

Jodato di torio $(IO_3)_4Th$. Precipitato amorfo bianco.

L'acido periodico dà nella soluzione d'un sale di torio un precipitato voluminoso amorfo di composizione variabile.

Carbonato doppio di torio e sodio $(CO_3)_2Th,3CO_3Na_2+12H_2O$. Versando goccia a goccia una suluzione d'un sale di torio in una soluzione concentrata e bollente di carbonato sodico si ottiene un precipitato fioccoso che si ridiscioglie bentosto.

Aggiungendo alcool si precipita una polvere bianca della composizione di sopra, che perde $8H_2O$ sull'acido solforico, e $10H_2O$ quando è scaldata a 100°.

Solfato di torio $(SO_4)_2Th+9H_2O$. È insolubile nell' alcool e poco solubile nell'acqua. Perde $7H_2O$ sull'acido solforico.

Per l'evaporazione di una soluzione a 20-25° si deposita il sale $(SO_4)_2Th+8H_2O$.

Solfato di torio e sodio $(SO_4)_2Th,SO_4Na_2+6H_2O$.

Solfato di torio e d'ammonio $(SO_4)_2Th,SO_4(AzH_4)_2$.

Solfito di torio $(SO_3)_2Th+H_2O$.

Iposolfato di torio

Seleniato di torio $(SeO_4)_2Th+9H_2O$.

Selenito di torio $(SeO_3)_2Th+H_2O$.

Ortofosfati di torio. a) *Sale acido* $(PO_4)_2ThH_2+H_2O$; b) *sale neutro* $(PO_4)_4Th_3+4H_2O$.

Pirofosfato $P_2O_7Th+2H_2O$.

Pirofosfato di torio e sodio $(P_2O_7)_2ThNa_4+2H_2O$.

Formiato di torio $(CHO.O)_4Th+3H_2O$.

Acetato $(C_2H_3O.O)_4Th$.

Ossalato $(C_2O_4)_2Th+2H_2O$.

Ossalato di torio e potassio $(C_2O_4)_2Th.2C_2O_4K_2+4H_2O$.

Tartrato di torio $(C_4H_4O_4)_4Th_3\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\ O_8\end{matrix}\right. +8H_2O$.

Tartrato di torio e potassio $(C_4H_4O_6)_3ThK_2$.

La composizione dei due solfati con 8 o 9 molecole d'acqua di cristallizzazione; quella del ferrocianuro del pirofosfato semplice e sodico torico e quella dei solfati doppi,

tendono a provare la tetratomicità del torio. Sono più degne d'interesse le composizioni dei due sali doppi di solfocianato torico e cianuro di mercurio, la composizione del carbonato torico, sodico, e la quantità d'acqua di cristallizzazione che contiene il formiato. Il solo fatto che non si accorda con la tetratomicità del torio è la composizione del tartrato.

Il torio non è isomorfo con nessuno degli altri elementi.

Bottone — *Sopra una relazione esistente tra i pesi atomici e la durezza degli elementi metallici*, p. 124.

Secondo l'autore la durezza è proporzionale alla pressione necessaria per far pepenetrare di un centimetro in un metallo dato un punteruolo di acciaio, e la valuta dal tempo che si impiega per scalfire un metallo, sino ad una certa profondità, con un disco d'acciaio che gira con una velocità costante, e sul quale è applicata una pressione costante. Dopo ciò egli dice che per ciascun metallo il quoziente del peso specifico pel peso atomico è proporzionale alla durezza. *Chemical News*, t. XXVII, p. 214.

H. Bunte — *Determinazione dei punti di ebollizione sotto la pressione di mm.*760, p. 124.

L'autore onde evitare di fare le correzioni dovute alla pressione, riduce questa, nelle determinazioni dei punti di ebollizione, alla normale esercitando sopra l'apparecchio a distillazione una pressione d'acqua costante, equivalente alla differenza tra mm.760 e la pressione osservata.

L'appecchio del quale si serve per esercitare questa pressione, consta di una boccia di 5 a 6 litri pel turacciolo della quale passano tre tubi: due ad angolo retto sono messi l'uno in comunicazione con l'apparecchio distillatorio e l'altro è chiuso da un caoutchout munito di pinsa; il tubo di mezzo è dritto, arriva sino al fondo della boccia, sotto uno strato d'acqua, ed alla parte superiore si unisce, mercè un caoutchout, ad un altro tubo di vetro più stretto che si introduce dentro di esso, e che serve, con l'innalzamento o abbassamento, a regolare la colonna d'acqua. Questo tubo stretto è saldato, alla sua estremità superiore, con due altri piccoli tubi pei quali passa una corrente d'acqua.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXVIII, p. 139.

Gladstone e A. Tribe — *Azione della coppia zinco-rame sui joduri di propile e d'isopropile*, p. 130.

Ioduro d'isopropile. Scaldando il joduro d'isopropile con la coppia zinco-rame, sino a 100° si producono pochissimi vapori e poi un vivo svolgimento gassoso; a 132 138° si produce un nuovo svolgimento di gas che contiene 55 0/0 di propane e 45 0/0 di propilene, e nel pallone resta un liquido (zinco-isopropile) ed un corpo solido (joduro di zinco).

Se la coppia zinco-rame è introdotta bagnata di joduro di propile, la reazione ha luogo alla temperatura ordinaria e i gas che si sviluppano non contengono 10 0/0 di propilene. La reazione è molto più rapida e più viva, se si aggiunge al ioduro d'isopropile un poco d'alcool.

Lo zinco solo decompone il joduro d'isopropile, ma alla temperatura di 100°, e la reazione avviene alla temperatura ordinaria se lo zinco è umido o il joduro contiene alcool.

Ioduro di propile normale. Questo ioduro si comporta diversamente: sino a 117° la quantità di gas prodottosi è insignificante, ed il liquido distillato in una corrente di CO_2 contiene una quantità di zinco-propile eguale al 75 0/0 di quella che si potrebbe produrre; esso distilla tra 142 e 148° lasciando un piccolo residuo di zinco.

Se la coppia zinco-rame è umida la reazione avviene alla temperatura ordinaria, ma è lentissima ed il gas che si sviluppa è propane; essa è la più facile se il joduro di propile è mescolato ad alcool assoluto.

Journal of the chemical Society (2) t. XI, p. 961.

H. Muller — *Sopra lo zucchero del triticum repens e sulla triticina*, p. 134.

La radice del *triticum repens*, oltre a contenere uno zucchero identico allo zucchero dei frutti, contiene un idrato di carbonio particolare che l'autore chiama triticina. Per estrarlo si spossa a caldo la radice tagliuzzata e secca con alcool a 25 o 30 0/0, si precipita la soluzione con sottoacetato di piombo, si svapora a secco il liquido filltrato e sbarazzato dall'ossido di piombo, si lava con alcool forte, si ridiscioglie nell'acqua e si tratta nello stesso modo, sino a che non si ha più precipitato col sale di piombo. Allora si discioglie nell'acqua il residuo e si sottopone alla dialisi: la soluzione contenuta nel dializzatore dà per svaporamento una sostanza gommosa, che è la triticina pura, e che è isomera collo zucchero di canna $C_{12}H_{22}O_{11}$. È solubile in tutte le proporzioni nell'acqua, insolubile nell'alcool assoluto e nell'etere. A 150° si fonde ed a 160° dà una massa bruna solubile nell'alcool. Bollita con acqua si trasforma parzialmente in glucoso.

La triticina non è fermentescibile sino a che non è trasformata in glucoso, e questa trasformazione può operarsi colla diastasi.

Archiv für Pharmacie (2) t. II, p. 500 e t. III, p. 1.

W. Skey — *Sul principio amaro della noce di caracca*, p. 135.

L'estratto acquoso è trattato col nero animale; questo abbandona all'alcool una sostanza amara, cristallizzata, debolmente acida, fusibile a 100°, che si colora in rosso con l'acido solforico tiepido, solubile nell' alcool, l' acido cloridrico, l' ammoniaca la potassa e l'acqua bollente ed insolubile nell'etere ed il cloroformio: questa sostanza è la *caracchina* che l'autore non considerò nè come glucoside nè come alcaloide.

Chemical News, t. XXVII, p. 190.

C. Bedall — *Sulla cussina*, p. 136.

Questo principio, trovato da Pavesi nel Kousso, è contenuto non solo nei fiori, ma anche nei fusti e nelle foglie, e si estrae trattando i fiori a parecchie riprese con alcool addizionato di calce e facendo bollire il residuo con acqua. Si mescolano tutti questi estratti, si distilla l'alcool e si precipita il residuo con acido acetico: la cussina si separa in fiocchi bianchi che si riuniscono poscia in una massa resinosa che diventa gialla per disseccazione. Polverizzata, si presenta come una polvere gialla, di sapore amaro persistente, poco solubile nell'acqua, solubile nell'alcool, gli eteri e gli alcali. La sua composizione è espressa dalla formola $C_{26}H_{22}O_5$.

Schweitzerische Wochenschrift für Pharmacie, t. XI, n. 9 e 10.

Koppmayer — *Dosamento dello zolfo nelle ghise ferri ed acciai*, p. 137.

Si trattano 10 gr. di ferro polverizzato con HCl; lo zolfo contenuto nel ferro è così trasformato in H_2S il quale, insieme all' idrogeno che si sviluppa, si fa passare attraverso una soluzione titolata di jodio nel ioduro potassico. L' idrogeno solforato, dando col iodio zolfo ed acido iodidrico, dosando alla fine dell'operazione, per mezzo dell'iposolfito di soda, la quantità di iodio non trasformato, si può facilmente calcolare la quantità di zolfo cotenuto nel ferro.

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCX, p. 184.

F. Fischer — *Sul carbon fossile bagnato*, p. 138.

L'autore ha calcolato che bagnando il carbone si perde tanto in quantità di calore che in temperatura raggiunta; e quindi deve essere abbandonata la pratica che consiste nel bagnare il carbon fossile prima di bruciarlo.

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCX, p. 233.

R. Boettger — *Azione dello stannito di sodio sul coton polvere*, p. 140.

Facendo bollire per dieci minuti coton polvere ben preparato con una soluzione concentrata di stannito di sodio, si ottiene una soluzione limpida, giallastra, che per l'aggiunta di acido cloridrico abbandona celluloso rigenerato. Siccome il celluloso non si scioglie nello stannito sodico, la reazione precedente può servire a verificare la quantità d'un coton polvere, ogni traccia di cotone non nitrato restando insolubile.

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCIX, p. 315.

L. Bondonneau — *Sul feculometro*, p. 147.

Cloëz ha pubblicato (Gazz. chim. t. IV, p. 212) una nota sul feculometro di Block; l'autore fa ora alcune osservazioni che servono di complemento alle indicazioni di Cloëz.

Si sa che il feculometro ci dà buoni risultati quando le materie ad analizzare sono di buona qualità o contengono molte impurezze, e che ci dà risultati erronei quando queste impurezze non si elevano al di sopra del 2, o 3 0/0.

Le cause della alterazione o falsificazione delle fecule possono essere: 1° la fermentazione; 2° la diseccazione a troppo alta temperatura; 3° la presenza di avanzi di celluloso o di sabbia proveniente da cattiva fabbricazione; 4° finalmente la falsificazione del prodotto pel suo mescolamento con quantità variabili di polpa di patate polverizzate.

Nei primi due casi l'errore è poco considerevole poichè non arriva mai ad 1 0/0; ma nei due ultimi la differenza tra il valore reale della fecula e quello indicato dallo strumento può attingere il 3 0/0 senza che nulla possa indicare che si ha da fare con un prodotto falsificato.

É quindi utile nell' industria sottomettere la fecula ad un saggio preliminare, il quale ci indicherà se si può usare del feculometro come mezzo di dosamento o se si deve invece ricorrere ad un dosamento chimico. Questo saggio preliminare consiste in ciò. Si diluiscono 4 o 5 gr. di fecula con 100 gr. di acqua; nel latte omogeneo si versa una soluzione concentrata di soda caustica (3 a 4 cent. cub.) che scioglie la fecula lasciando le sostanze straniere in sospensione in una massa pastosa. Se la fecula è pura essa darà una materia translucida incolora, e se è impura comunicherà una tinta più o meno gialla e la colla sarà torbida.

Volendo esaminare la materia straniera al microscopio, si aggiunge acido cloridrico in eccesso sino a che la massa diviene fluida, si lascia effettuare il deposito delle sostanze insolubili il quale si sottopone all'esame miscroscopico con che ordinariamente si trova sabbia e sopratutto sostanza legnosa, avanzi di celluloso, ecc. la cui presenza è la causa d'errore.

L. Bondonneau — *Della destrina*, p. 149.

L' autore ha mostrato (Gazz. chim. t. IV. p. 576) che la destrina del commercio contiene costantemente del glucoso, al quale deve essere attribuita la riduzione del sale cupro-potassico; ora ha indagato le cause della sua formazione nella fabbricazione della destrina per torrefazione a 200°.

Tutte le fecule commerciali sono acide e gli acidi che vi si possono incontrare sono il solforico il lattico ed il butirrico, e l' autore avendo pensato che questa piccola quantità d'acido avesse potuto non solo attivare la trasformazione della fecula in destrina (Payen) ma aumentare la produzione del glucoso, ha operato sopra fecula secca, di buona qualità, lavata con acqua ammoniacale poi con acqua ordinaria e poi disseccata alla temperatura ambiente. Questa fecula introdotta nella quantità di 10 gr. in un tubo a disseccare, è stata scaldata sino a 200° in una corrente d'aria secca. Il prodotto ottenuto è giallo, intieramente solubile nell'acqua fredda, e dà una colorazione violacea col iodio; esso contiene al massimo 0,25 0/0 di glucoso e la soda lo colora all'ebollizione in giallo debole.

Operando nelle stesse condizioni, ma in una corrente di aria umida invece di secca, la destrina contiene 1 0/0 di glucoso ed è quindi colorato in giallo più carico dalla soda caustica.

Infine la presenza di una piccola quantità d'acido porta il glucoso ad 1,70 0/0 se si opera in un ambiente secco, ed a 2.30 0/0 se quando si arriva alla temperatura di 200° si sostituisce un ambiente umido al secco.

Da queste esperienze si deduce che: 1° la destrina, ad alta temperatura, si trasforma in glucoso in presenza d'un gas inerte umido; 2° la quantità di glucoso che si forma è tanto più grande quanto più è acida la fecula, la trasformazione isomerica (Mulder) essendo egualmente più pronta.

E. Ritter — *Modi di produzione del fosforo nero*; p. 151.

Thenard aveva detto che certe varietà di fosforo del commercio non diventavano nere, quando le si tempravano dopo averle scaldate a 70°, che dopo averle distillato a più riprese. Questi risultati furono messi in dubbio da molti, ciò che si spiega per mezzo dei fatti che seguono.

Si ottiene sempre il fosforo nero col processo Thenard, quando il fosforo è arsenicale; si forma allora il fosfuro As_2P il quale, anche in piccolissima quantità comunica al metalloide la proprietà di diventar nero.

È facile comunicare al fosforo puro la proprietà di diventar nero con la tempera, lasciandolo per qualche tempo (24 ore in media) in una soluzione d'acido arsenioso, d'acido arsenico, d' acido fosfatico arsenicale ; l'aggiunta d' acido cloridrico sollecita l'operazione.

Il fosforo nero veduto in strati sottili è traslucido e presenta l'aspetto d'un vetro ricoperto d'un velo un poco stretto; riscaldato si fonde in un liquido incoloro che si solidifica con l'aspetto del fosforo ordinario quando il raffreddamento è lento; l'ossidazione lenta all'aria umida lo trasforma in acido fosfatico arsenicale nel quale sono sospese particelle nere del fosfuro sopra cennato.

Nella formazione del fosforo nero non si forma modificazione allotropica, ma una specie di liquefazione ; è un fenomeno analogo a quelli studiati da Tyndall , che si producono proiettando un corpo sottile in un liquido presso a solidificarsi.

Altri metalli potranno probabilmente produrre lo stesso effetto dell'arsenico; Blondlot lo ha dimostrato pel mercurio, e l' autore per una soluzione acida di cloruro ramoso.

E. Grimaux — *Sull'ossalurato d'etile e cianurato di ossametane,* p. 153.

L'acido ossalurico $C_3O_4Az_3H_4$ contiene gli elementi dell'acido cianico e dell'acido ossamico, e l'autore ne ha cercato di realizzare la sintesi partendo da queste due sostanze ; però l' acido ossamico decomponendosi già alla temperatura di fusione , ha adoperato l'ossamato di etile (ossametane di Dumas) sul quale, mantenuto in fusione in un pallone, si fanno arrivare vapori di acido cianico provenienti dalla decomposizione di acido cianurico. Si tratta poscia con acqua bollente la quale lascia depositare fini aghi del nuovo composto.

Dall'esame comparativo di questo composto, coll'etere ossalurico preparato dall'ossalurato di argento, l'autore conchiude che questi due composti non sono identici, e che la nuova sostanza ottenuta può essere considerata come un isomero, il cianato d'ossametane o meglio come un polimero il cianurato d'ossametane.

Il cianurato d'ossametane è in aghi brillanti, fragili, solubili nell'acqua bollente e pochissimo nella fredda. Per l'azione del calore entra in fusione pastosa tra 155 e 160° e scaldato più fortemente dà vapori cianici ed un sublimato cristallino sulle pareti del tubo. Le sue soluzioni danno con l'ammoniaca un precipitato di ossamide, con l'acqua di barite di cianurato di barite e bollite con latte di calce formano ossamato di calce. Queste reazioni non lasciano dubbio che il nuovo composto sia cianurato d'ossametane.

H. Gal — *Ricerche sull'acido tribromacetico,* p. 162.

L'autore prepara facilmente l'acido tribromacetico ossidando l'idrato di bromal con l'acido nitrico. L'idrato di bromal si scioglie con abbassamento di temperatura nell'acido nitrico; dopo la completa soluzione si riscalda, leggermente , lasciando continuare da se stessa la reazione.

Pel raffreddamento il liquido si rapprende in una massa cristallina, che si fa gocciolare sopra un imbuto e si fa cristallizzare per evaporazione lenta , da una soluzione acquosa.

Quest'acido si eterifica facilissimamente. In presenza degli alcali e sotto l'azione del calore si scompone dà bromoformio, carbonato della base impiegata ed acqua. Esso è un acido molto energico ed i suoi sali hanno molta tendenza a cristallizzare.

M. Prud'homme — *Dosamento del tannino, dell'acido gallico e dell' acido pirogallico,* p. 169.

Una soluzione di cloruro di calce agisce sopra una soluzione di tannino e vi produce successivamente i colori rosso violetto arancio e giallo; è impossibile però scegliere il momento preciso in cui la reazione è terminata.

La reazione avviene molto più netta quando si aggiunge un colore di anilina perchè il cloro agisce prima sul tannino e poi sul colore d'anilina. Si prepara una soluzione di verde al metile in polvere a 2 gr. per litro d'acqua, ed una di tannino a 20 gr. per litro; per cloruro di calce si usa quello a 8° del commercio diluito con 10 a 15 volte il suo volume d'acqua.

Si mettono in un bicchiere 1/4 di litro d' acqua e 10cc. della soluzione di tannino; vi si versa il cloruro di calce per mezzo di una buretta, agitando continuamente, e quando il liquido è giallo arancio vi si aggiunge un volume determinato della soluzione di verde e poscia nuovamente tanto cloruro di calce, sino a che il liquido da verde sporco che è, diviene giallo senza miscuglio di verde. Sottraendo la quantità di cloro che agì sul colore, quantità che si calcola con una esperienza preliminare, si ottiene quella corrispondente al tannino.

Si fa lo stesso saggio comparativo col tannino puro.

L'acido gallico presenta la stessa successione di colori; l'acido pirogallico diviene immediatamente giallo sotto l'influenza del cloruro di calce.

Si può così instituire un processo di dosamento dei tannini commerciali. A quest'effetto si comincia dal determinare la quantità di tannino puro capace di precipitare così completamente che è possibile una soluzione di verde al metile. Si fanno una serie di soluzioni di tannino crescenti di grammo in grammo che servono a precipitare volumi eguali d'una stessa soluzione di verde. Si filtrano le lacche così ottenute e si tratta un volume determinato di ciascuna soluzione filtrata col cloruro di calce sino a decoloramento. Si ottiene così per il cloro, una serie di numeri decrescenti essendo che la materia colorante che resta nei liquidi filtrati va diminuendo. Ma dallo istante in cui il tannino è in eccesso i numeri vanno crescendo, la loro variazione essendo d'altronde molto più rapida di quella della serie decrescente.

Dopo fatta questa determinazione preliminare, per fare il saggio d'un tannino commerciale si precipita una soluzione di verde metile con una quantità di tannino *inferiore in peso* a quella del tannino puro precedentemente determinato. Si filtra la lacca e si tratta un volume determinato della soluzione filtrata col cloruro di calce. Si ottiene così un numero che rappresenta le materie organiche straniere cioè a dire molto approssimativamente una quantità di tannino puro di peso eguale. Se, da un altro lato, si è determinata la quantità di cloro totale che esige un peso di tannino eguale a quello impiegato per precipitare il verde, la differenza dei due numeri rappresenta il tannino puro contenuto nel tannino ad esaminare.

Per valutare la quantità di cloro corrispondente al verde non precipitato nel liquido filtrato, si può fare una soluzione di verde della stessa intensità al colorimetro.

Riassumendo, il valore d' un tannino dipende dal potere più o meno grande che esso ha di precipitare la gelatina; i sali degli alcali organici, ecc.. Una parte del processo tiene conto di questa proprieta, l'altra dipende da una osservazione empirica l'esattezza della quale è stata constatata con numerosi saggi.

J. Riban — *Sull' isomería del terebentene e del terebene dal punto di vista fisico,* p. 171.

L'autore ha precedentemente fatto conoscere il terebene le sue principali proprietà, ed ha stabilito la sua isomeria col terebentene. Questi due corpi hanno un carattere comune, lo stato liquido, e si potrebbe domandarsi se una tale dissomiglianza nelle proprietà chimiche importerebbe necessariamente una differenza capitale nelle proprietà fisiche dei due isomeri.

Dalle esperienze dall'autore sul proposito instituite, risulta che il terebentene ed

il terebene, così dissimili dal punto di vista chimico non differiscono sensibilmente, dal punto di vista fisico che pel potere rotatorio, il quale è $(\alpha)j = -40°,32$ pel terebentene e nullo pel terebene. Il punto di ebollizione del terebentene puro è situato verso 156°,5 e quello del terebene verso 156; i coefficienti di dilatazione sono anch'essi identici e lo stesso dicasi per gli indici di rifrazione.

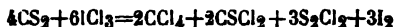
Schoenn — *Sopra un nuovo reattivo del perossido d'idrogeno*, p. 175.

Si scioglie l'acido titanico calcinato nell'acido solforico bollente, si versa questa soluzione in una gran quantità d'acqua fredda e si scioglie l'acido titanico idrato che si separa nell'acido solforico diluito. Questa soluzione, che è colorata in arancio o in giallo da una soluzione di perossido d'idrogeno, secondo la ricchezza di essa, costituisce il nuovo reattivo.

Dingler's polytechnisches Journal t. CCX, p. 317.

J.-B. Hannay — *Azione del tricloruro di jodio sul solfuro di carbonio*, p. 175.

Questa reazione è rappresentata dall'equazione:

$$4CS_2+6ICl_3=2CCl_4+2CSCl_2+3S_2Cl_2+3I_2$$

Weber ha ottenuto risultati differenti, ma perchè il tricloruro conteneva protocloruro. Per ottenere il tricloruro di jodio puro l'autore tratta il iodio con una corrente di cloro sino a produzione di un corpo solido giallo rossastro, il quale poi riscaldato, dà un sublimato di tricloruro, ed il protocloruro resta nel recipiente, e può essere trattato nuovamente. *Chemical News*, t. XXVIII, p. 254.

S. Zinno — *Sull'acido iodoarsenico*, p. 175.

Aggiungendo ad una soluzione d'acido arsenioso una quantità di iodio tale che essa resti colorata si ottengono, dopo filtrazione e concentrazione a b. m., piccoli cristalli incolori e brillanti di acido iodoarsenico $As_2O_3I_4$, più solubili dell'acido arsenioso vetroso, scomponibili coll'ebollizione in acido jodidrico ed acido arsenico, che si comportano col cloro come i ioduri metallici, e che sciolti negli alcali danno iodoarseniati.

L'aggiunta di ioduro potassico alla soluzione concentrata e bollente dell'acido, dà una polvere cristallina che è il iodoarseniato di ioduro potassico $K_2I_2.As_2O_3I_4$.

L'acido, o piuttosto l'anidride iodoarsenica dell'autore, corrisponde all'acido piroarsenico $As_2O_3(OH)_4$. *Neues Repertorium für Pharmacie* t. XXII, p. 385.

Mac Yvor — *Azione del jodio sull'anidride clorocromica*, p. 176.

Il clorocromato di cromo $Cr_3O_6Cl_2$ descritto da Thorpe si forma anche per l'azione del iodio sul cloruro CrO_2Cl_2, secondo l'equazione.

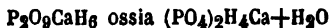
$$3CrO_2Cl_2+2I_2=Cr_3O_6Cl_2+4ICl.$$

Per la distillazione resta nel pallone un prodotto nero amorfo, solubile nell'acqua con sviluppo di cloro. Per l'ebollizione con ammoniaca debole si produce cloro, acido cromico od idrato cromico verde. Calcinato all'aria questo composto verde perde cloro ed ossigeno e lascia un residuo di sesquiossido di cromo.

Chemical News t. XXVIII, p. 138

E. Erlenmeyer — *Sopra alcune proprietà del fosfato di calcio e del solfato calcico*, p. 177.

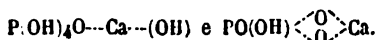
Il *fosfato monocalcico*, studiato dall'autore nel 1857 cristallizza in tavole voluminose della composizione:

$$P_2O_9CaH_6 \text{ ossia } (PO_4)_2H_4Ca+H_2O$$

Esso perde una molecola d'acqua 100° che riprende per esposizione all'aria; è deliquescente se contiene acido fosforico libero. Trattato con l'acqua fredda si scom-

pone in parte in acido *fosforico* con separazione d'un precipitato cristallino PO_6CaH_5 ossia $PO_4CaH.2H_2O$; facendo bollire la soluzione si deposita un nuovo precipitato contenente PO_4CaH, ma invece il fosfato monocalcico è interamente solubile quando lo si tratta di un colpo con 100 volte il suo peso di acqua; inoltre il precipitato che si forma con 10 parti d'acqua si scioglie alla lunga in essa.

L'alcool lo scompone alla sua volta; l'etere è senza azione.

Fosfato di calcio. Questo sale contiene PO_6CaH_5 o PO_4CaH che si possono rappresentare colle formole.

$$P(OH)_4O—Ca—(OH) \text{ e } PO(OH)<{}^{O}_{O}>Ca.$$

Il primo riscaldato a 100°, o bollito con acqua perde acqua.

Fosfato tricalcico. Il sale secco triturato con fosfato monocalcico cristallizzato si trasforma completamente, dopo un mese, in fosfato PO_6CaH_5. Questa trasformazione si effettua dopo un'ora di ebollizione con alcool assoluto.

Solfato calcico. Il gesso disseccato è più solubile di quello idrato; infatti trattando il gesso disseccato a 130° con 50 parti d' acqua, si depositano dal liquido, dopo qualche tempo, cristalli di gesso.

Neues Repertorium für Pharmacie, t. XXII, p. 476.

F. Field — *Varietà fragile d'argento nativo di Bolivie*, p. 179.

Si polverizza facilmente dando una polvere d'un bianco metallico. Contiene 78,2 d'argento, 10,01 di cloruro di argento, 9,34 d'ossido ferrico e 0,40 % di cobalto.

Chemical News, t. XXVII, p. 175.

J. Warner — *Combinazioni del cloruro di zinco coi cloruri di bario e di magnesio*, p. 179.

Il sale doppio zinco-baritico, molto deliquescente, cristallizza in piccoli aghi contenenti $BaCl_2ZnCl_2+4H_2O$.

Il cloruro dopp.o di zinco e magnesio $MgCl_2ZnCl_2+6H_2O$ si ottiene in prismi rombici a sommità tronche, molto deliquescenti.

Chemical News, t. XXVII, p. 271 e t. XXVIII, p. 186.

Mathieu e Urbain — *Funzione dei gas nella coagulazione dell' albumina*, p. 181.

Estraendo completamente i gas disciolti nel siero del sangue si ottiene un liquido albuminoso che non coaugula più col calore, anche a 100°. Gli stessi risultati si ottengono con l'albumina d'uovo. Quest'albumina, privata dai gas (CO_2, O, Az) è però precipitabile dell'alcool, gli acidi e i sali metallici. Da alcune esperienze, gli autori conchiudono che è l'acido carbonico la causa della coaugulazione dell' albumina, e che questo gas libero nell'albumina libera è allo stato di combinazione in quella coaugulata.

Levando ad una soluzione albuminosa, non solo l'acido carbonico ma i sali volatili, l'albumina si trasforma in globulina, coaugulabile dall'acido carbonico alla temperatura ordinaria e che si ridiscioglie sotto l'influenza d'una corrente d' aria o d'un gas neutro; scaldando questa sostanza precipitata dall'acido carbonico, la combinazione diviene stabile e non può più ridisciogliersi.

Per le altre esperienze esposte dagli autori rimandiamo alla memoria originale; aggiungiamo solo che essi credono che la globulina può essere comparata alla proteina di Mulder ed essere il punto di partenza da dove derivano le sostanze albuminoidi.

Journal de Pharmacie et de Chimie, novembre 1873.

Lépine — *Origine dell'acido dello stomaco*, p. 184.

L'autore ha verificato l'opinione di Bernard: che solo la superficie della muccosa stomacale presenta reazione acida. Parecchi chimici credono che le glandule dello stomaco danno nascimento all' acido gastrico. L' autore ha preso la muccosa dello stomaco di cani uccisi rapidamente per la sezione del bulbo, e se ne è servito come

membrana di dialisi mettendola in rapporto, da un lato con una soluzione di ferrocianuro potassico e dall' altro con solfato di ferro. Il bleu di Prussia si forma solamente alla superficie della muccosa e non nei cul di sacco glandulari.

Société de Biologie séance du 6 decembre 1873.

Petrorwki — *Analisi delle sostanze bianca e grigia del cervello*, p. 185.

L'autore ha separato le sostanze bianca e grigia del cervello di bue e ne ha fatto estratti alcoolici ed eterei. Ecco i risultati:

100 grammi di materia contengono:

	sost. grigia	*sost. bianca*
Acqua	81,6042	68,3608
Materie secche	18,3958	31,6492

100 grammi di materia secca si decompongono così:

	sost. grigia	*sost. bianca*
Albumina e glutine	55,3733	24,7252
Lecitina	17,24 3	9,9045
Colesterina e grassi	18,6845	51,9088
Cerebrina	0,5331	9,5473
Materia insolubile nell'etere anidro	6,7135	3,3421
Sali .	1,4552	0,5612

Quindi la proporzione di acqua e di materie albuminoidi è maggiore nella sostanza grigia; la sostanza bianca contiene molto più colesterina.

Archiv für die gesammte Physiologie, t. VII, p. 367.

Hoppe-Seyler — *Sul luogo di decomposizione degli elementi nutritivi*, p. 185

Secondo l'autore, sono le cellule di nuova formazione il punto di partenza delle trasformazioni chimiche che si passano nell'economia; egli ha trovato glucogene nei globuli bianchi del sangue, e Cl. Bernard ha constatato la presenza di questa sostanza nel tessuto degli embrioni e nelle cellule del corion.

Inoltre l'autore da una sua analisi di un tumore fungoso composto di cellule giovani, conchiude che esse hanno la stessa composizione chimica dei globuli bianchi e le cellule embrionali dell'uovo. *Archiv für die gesammte Physiologie* t. VII, p. 399.

M.-J. Rossbach — *Azione degli alcaloidi suoi principi dell'organismo*, p. 186.

1. Gli alcaloidi dell'oppio, della noce vomica, del tabacco, ecc. impediscono certi fenomeni di decomposizione; impediscono o arrestano la putrefazione, le fermentazioni alcoolica e butirica, l'azione della diastasi sull'amido, della mirosina sull'acido mironico, ecc. (Buchheim ed Engel, Pavesi, Binz).

2. Sono veleni protoplasmici di grande energia; distruggono gli infusori, i globuli bianchi del sangue, ecc. (Binz, ecc.).

3° Quest'azione risulta dall'arrestarsi delle facoltà di ossidazione del protoplasma, come l'autore ha verificato per la stricnina, veratrina, chinina, digitalina ed atropina.

4° Esercitano un'azione analoga presso gli animali superiori, come avviene per la chinina che introdotta nella circolazione impedisce la reazione dell'ozono sulla tintura di guaiaco, impedisce il trasporto dell' ozono, dall' emoglobina, diminuisce la reazione acida che acquista il sangue in contatto dell' aria, è dà un colore rosso al sangue venoso d'un animale avvelenato con essa.

L'autore, per indagare quali sono le sostanze la cui ossidazione è impedita ha fatto agire diversi alcaloidi sul bianco d'uovo, sopra le materie albuminoidi del liquido muscolare e del siero, e sull' emoglobina, ed ha trovato che, in presenza degli alcaloidi queste sostanze perdono la loro affinità per l'ozono ad una temperatura di 30 a 40°, ad una temperatura un poco superiore perdono la loro solubilità dando albuminati d' alcaloidi insolubili. Gli alcaloidi non impediscono la facoltà che ha l' emo-

globina d'ozzonizzare l'ossigeno, ma vi ritengono l'ozono prodotto impedendone il trasporto nelle altre sostanze. *Neues Repertorium für Fharmacie* t. XXII p. 512.

P.-T. Cleve—*Sulle combinazioni del lantano*, p. 196.

L'autore ottiene l'ossido di lantano puro precipitando incompletamente con l'ammoniaca una soluzione di nitrato misto di lantano e didimio, e la maggior parte del didimio precipitandosi pel primo allo stato di nitrato basico, si può per ripetute precipitazioni parziali ottenere una soluzione contenente solamente lantano, il quale si precipita con l'acido ossalico. Per la calcinazione dell'ossalato si ha l'ossido puro.

Per peso atomico del lantano, per cui Marignac avea trovato 138,72 (92,5 rapporto alla formola LaO) l'autore ha ottenuto 139.

Ossido di lantano.—Calcinato al bianco si presenta in frammenti bianchi che trattati con acqua vi si uniscono con considerevole sviluppo di calore e produzione dell'idrato LaO_3H_3.

Cloruro di lantano cristallizzato $LaCl_3+7H_2O$. Prismi voluminosi incolori solubilissimi nell'acqua e l'alcool.

Bromuro $LaBr_3+7H_2O$. Rassomiglia al cloruro.

Cloroplatinato $LaCl_3+PtCl_4+13H_2O$. Grandi tavole quadrate di colore arancio, molto solubili. Sull'acido solforico perde $5H_2O$ e a 100 110° $9H_2O$.

Cloroaurato $LaCl_3+AuCl_3+10H_2O$. Grandi cristalli molto igroscopici, ma perdono $4H_2O$ sull'acido solforico.

Bromoaurato $LaBr_3+AuBr_3+9H_2O$. Cristalli brillanti bruni.

Fluoruro di lantanio $2LaFl_3+H_2O$ (?). Precipitato gelatinoso prodotto aggiungendo HFl all'acetato di lantanio.

Ferrocianuro lantanico-potassico $\left.\begin{matrix}K\\La'''\end{matrix}\right\}(CAz)_6Fe+4H_2O$.

Prodotto per l'azione del ferrocianuro potassico su d'una soluzione di acetato. È cristallino d'un bianco giallastro e perde H_2O a 100°.

Platicianuro di lantano $2La(CAz)_3+3Pt(CAz)_2+18H_2O$. Cristallizza in prismi solubili d'un giallo verdastro e perde $13H_2O$ sull'acido solforico e $14H_2O$ a 100-110°.

Solfocianato $La(CAzS)_3+7H_2O$. Si prepara sciogliendo l'ossido anidro nell'acido solfocianico. Perde $3H_2O$ sull'acido solforico.

Solfocianato di lantano e cianuro di mercurio. Mescolando la soluzione precedente con cianuro di mercurio, si deposita il sale doppio $La(CAzS)_3+3Hg(CAz)_2+12H_2O$ molto solubile nell'acqua calda; perde $6H_2O$ sull'acido solforico e tutta l'acqua a 110°.

Azotato di lantano $(AzO_3)_3La+6H_2O$. Cristalli tabulari che perdono $2\,1/2\,H_2O$ sull'acido solforico.

Clorato di lantano. Aghi incolori la cui soluzione si altera per l'evaporazione nel vuoto.

Perclorato $(ClO_4)_3La+18H_2O$. Aghi incolori deliquescenti e solubili nell'alcool.

Jodato $(IO_3)_3La+3H_2O$. Precipitato voluminoso bianco.

Periodato IO_5La+2H_2O. Masse arrotondite microscopiche indistintamente cristalline.

L'autore ha inoltre esaminato i seguenti sali:

Formiato di lantano $(CO_2H)_3La$.

Acetato di lantano $2(C_2H_3O_2)_3La+3H_2O$.

Seleniato di lantano $(SeO_4)_3La_2+6H_2O$.

Solfato lantano-potassico $(SO_4)_3La_2+4SO_4K_2$(?).

Seleniato lantano-potassico $(SeO_4)_3La_2+SeO_4K_2+9H_2O$.

Solfato ammoniacale $(SO_4)_3La_2+SO_4(AzH_4)_2+8H_2O$.

Seleniato ammoniacale $(SeO_4)_3La_2+SeO_4(AzH_4)_2+9H_2O$.

Solfato lantano sodico $(SO_4)_3La_2+SO_4Na_2+3H_2O$.

Seleniato lantano-sodico $(SeO_4)_3La_2+SeO_4Na_2+4H_2O$.

Solfito di lantano $(SO_3)_3La_2+4H_2O$.

Selenito acido $(SeO_3)_3La_2,3SeO_2+5H_2O$.

Iposolfato di lantano $(S_2O_6)_3La_2+24H_2O$.

Carbonato di lantano. Costituisce il minerale la *lantanite* ed ha per formola $(CO_3)_3La_2+8H_2O$.

Fluocarbonato di lantano. Minerale rarissimo di lantano della composizione $La(Ce)\left\{\begin{matrix}Fl\\O_2CO_3\end{matrix}\right.$ indicato da Nordenskiöld col nome di *hamartite*.

Ossalato di lantano $(C_2O_4)_3La_2+9H_2O$.

Succinato $(C_4H_4O_4)_3La_2+5H_2O$.

Tartrato $(C_4H_4O_6)_3La_2+3H_2O$.

Ortofosfato. Non è stato analizzato.

Pirofosfato acido $P_2O_7HLa'''+3H_2O$.

L'autore ha fondato la triatomicità del lantano sulla composizione del cloroplatinato, cloroaurato, bromoaurato, ferrocianuro lantano-potassico e pirofosfato e dell'hamartite.

La maggior parte dei solfati e dei seleniati lantanici doppi hanno per composizione $(S(oSe)O_4)_3La_2+S(oSe)O_4R_2+nH_2O$, e si trovano gli stessi rapporti nei sali doppi dell'ittrio del didimio e dell'erbio, e Jolin li ha constatato anche nei sali cerici.

Le ricerche di Marignac e di Topsoë dimostrano l'isomorfismo dei sali lantanici coi cerici, e quest'ultimo non ha potuto constatare isomorfismo di nessun sale di lantano coi sali d'erbio e d'ittrio i quali però sono isomorfi coi sali del didimio, che dall'altro canto, offrono parecchii casi d'isomorfismo coi sali di cerio e lantano.

Il lantano, il cerio, l'ittrio, l'erbio e il didimio formano dunque un gruppo speciale di metalli triatomici, tra i quali il lantano e il cerio formano una divisione; l'ittrio e l'erbio un'altra; il didimio sta nel mezzo.

I pesi atomici dell'ittrio (preso come triatomico) e del lantano presentano le stesse relazioni numeriche dei pesi atomici del rubidio e cesio e dello stronzio e bario; infatti:

$\dot{R}b = 85,4$	$\ddot{S}r = 87,6$	$\dddot{Y} = 89,55$
$Cs = 133$	$Ba = 137$	$La = 139$

P. Schutzenberger — *Ricerche sul lievito di birra*, p. 204.

Il lievito in esame conteneva 29 a 30 0/0 di sostanze solide; questo lievito fresco bollito con acqua e lavato con acqua calda sino a spossamento completo lascia un residuo insolubile di 20 a 21,4 grammi per cento di lievito. Lo stesso lievito fresco diluito nell'acqua e abbandonato a se stesso per 12 a 15 ore ad una temperatura di 35 a 40°, cede dopo questo tempo all'acqua bollente 17 a 18 grammi di prodotti solubili per 100 di lievito, ed il residuo insolubile seccato a 100° pesa 12,5 a 13 grammi. Una digestione prolungata al di là dei limiti di tempo sopra indicati, non modifica sensibilmente i risultati.

Così la perdita di principii solidi pel lavamento del lievito coll'acqua bollente è di 8 a 9 0/0, mentre che dopo la digestione a digiuno (senza zucchero e senza ossigeno) essa è di 17 a 18 0/0; la differenza è di circa 10 grammi.

Questi risultati conducono ad ammettere che il lievito umido e digiuno conservato a dolce temperatura agisce sugli elementi constituenti insolubili convertendoli in principii solubili; e questo fenomeno non è l'effetto di una putrefazione ma di una azione fisiologica esercitata dal lievito sulla sua stessa sostanza.

L'autore ha sottomesso all'analisi immediata l'estratto ottenuto dalla digestione del lievito fresco precedentemente lavato con acqua fredda; noi, senza descrivere il processo di analisi, daremo i risultati di essa.

Durante la digestione si osserva sviluppo di acido carbonico e formazione di alcool, ciò che fa supporre la formazione di glucoso. L'estratto contiene:

1° Una quantità notevole di fosfati.

2° Un principio gommoso che offre tutti i caratteri e la composizione dell'arabina o gomma arabica.

3° Leucina e tirosina e l'autore ha constatato come ha detto Hesse, che questa leucina contiene zolfo, il quale però è tolto in gran parte per la ebollizione con nitrato di argento ammoniacale, o per lo scaldamento in tubi chiusi e a 180 per 12 ore con piombito di potassa. Dopo questi risultati è molto probabile che la *pseudo-leucina* di Hesse sia della leucina imbrattata da un composto solforato che l'accompagna con persistenza.

L'autore crede inoltre che la leucina sia accompagnata da un omologo inferiore, la butalina, che la accompagna alcune volte nell'organismo animale.

4° Carnina, xantina, guanina, sarcina o ipoxantina.

Da dove derivano questi diversi corpi? Pei principi azotati l'origine non è dubbia, poichè si formano per lo sdoppiamento delle sostanze proteiche insolubili del lievito; quanto allo zucchero che fornisce l'alcool e l'acido carbonico, e alla gomma arabica, la loro sorgente non è ancora sicura, poichè non si sa se debbono essere considerati come termini di sdoppiamento fisiologico delle sostanze albuminoidi o come provenienti da una trasformazione del celluloso, il quale diunita alle materie proteiche insolubili costituisce, secondo Schlossberger, il lievito lavato. L'autore spera risolvere questa quistione per mezzo di una serie di esperienze quantitative che ha già intraprese; e crede sin da ora molto probabile che la maggior parte, se non la totalità dei principi solidi contenuti nell'estratto di lievito digerito dopo lavamento con acqua fredda, derivi dalle sostanze proteiche.

E. Berglund — *Sopra alcuni sali doppi dell'acido solforoso e sopra l'acido cobalti-solforoso*, p. 212.

Solfito ferroso ammonico $(SO_3)_2(AzH_4)_2Fe+xH_2O$. Aggiungendo ammoniaca ad una soluzione di solfato ferroso ammonico sino a ridiscioglimento del precipitato, e saturando con acido solforoso, si ottiene un precipitato quasi incoloro che si ossida rapidamente all'aria.

Per l'aggiunta di un sale ferrico in soluzione diluita ad una soluzione di solfito potassico, si ottiene un precipitato della formola $(SO_3)_4K_4Fe(Fe_2O_2)+xH_2O$.

Solfito manganoso ammonico $(SO_3)_2(AzH_4)_2Mn$. Polvere cristallina bianca ottenuta con un sale manganoso e solfito ammonico.

Solfito basico cromico-potassico $(SO_3)_2K_2Cr_2O_2+(xH_2O?)$.

Precipitato verde ottenuto da un sale di cromo e solfito potassico.

Solfito cobalto-ammonico $(SO_3)_2(AzH_4)_2Co+(xH_2O)$. Precipitato violetto.

Solfito di nichel e d'ammonio $(SO_3)_4(AzH_4)_2Ni_3+18H_2O$. Aghi verdi.

Solfito di zinco e potassio. $(SO_3)_4K_2Zn_3+7\,1/_2\,H_2O$. Polvere cristallina bianca.

Solfito di zinco e sodio $(SO_3)_4Na_2Zn_3+7\,1/_2\,H_2O$. Piccoli cristalli granulosi.

Solfito di zinco ed ammonio $(SO_3)_2Zn(AzH_4)_2$. Croste cristalline che si depositano da una soluzione di cloruro di zinco addizionato d'ammoniaca e sale ammonico e attraverso la quale si fa passare una corrente d'acido solforoso.

Solfito di cadmio e sodio $(SO_3)_4Cd_3Na_2$. Polvere cristallina.

Tutti questi sali sono insolubili o poco solubili nell'acqua pura, ma solubili in una soluzione d'acido solforoso. L'acqua bollente li scompone in solfito alcalino e solfiti basici insolubili.

Acido cobaltisolforoso. L'autore ammette che i sali seguenti derivino da un acido esatomico $(SO_2)_6(Co_2)^{VI}(OH)_6$ non conosciuto allo stato libero. Il sale d'argento scomposto con HCl dà una soluzione bruna, di odore di acido solforoso e contenente il sale $(SO_2)_6(Co_2)^{VI}(CoO_2)_3$ o $(SO_3)_6(Co_2)Co_3$.

Cobaltisolfito ammoniocobaltoso) a: — $(SO_3)_6(Co_2(AzH_4)_2Co_2+14H_2O$. Si ottiene facendo passare una corrente d'acido solforoso attraverso il liquido bruno che si forma

esponendo all'aria una soluzione di un sale di cobalto addizionata d'ammoniaca e sale ammonico.

b:—$(SO_3)_6(Co_2)(AzH_4)_4Co$. Cristallizza dalle acque madri del sale precedente. Per l'addizione di ammoniaca a queste acque madri si separa anche l'altro: $(SO_3)_3(CO_2)^{VI}(AzH_4)_6+11H_2O$.

Cobaltisolfito cobaltoso-potassico $(SO_3)_6(Co_2)K_4Co+(xH_2O)$. Precipitato giallo poco cristallino.

Cobaltisolfito di bario $(SO_3)_6(Co_2)Ba_3+12H_2O$. Precipitato voluminoso giallo rossastro.

Sale di calcio $(SO_3)_6(Co_2)Ca_3+(xH_2O)$ Precipitato voluminoso.

Sale cobaltoso $(SO_3)_6(Co_2)Co_3$. Precipitato fioccoso giallo.

Sale di bismuto $(SO_3)_6(Co_2)Bi_2+27H_2O$. Precipitato voluminoso rosso giallastro.

Cobaltisolfito cobalto argentico $(SO_3)_6(Co_2)Ag_4Co+9H_2O$.

Precipitato rosso giallastro insolubile nell'acido nitrico.

Cobaltisolfito d'argento $(SO_3)_6(Co_2)Ag_6$. Rassomiglia al precedente.

A. Terreil — *Nuove ricerche sulla preparazione del Kermes. Azione dei carbonati alcalini e delle basi alcalino terrose sul solfuro d'antimonio,* p. 215.

1. Per via umida, per produrre il Kermes per l'azione d'un carbonato alcalino sul solfuro d'antimonio bisogna che il carbonato sia scomposto in acido carbonico ed alcali, il quale passa in parte allo stato di solfosale d'antimonio ed in parte allo stato d'antimonito. Il solfosale in soluzione bollente discioglie un eccesso di solfuro d'antimonio, ed è questo eccesso di solfuro disciolto che si precipita, mescolato d'antimonito poco solubile, che costituisce il Kermes.

Il carbonato di soda solo può produrre questa reazione.

2° Il carbonato di potassa non essendo decomposto per via umida dal solfuro di antimonio non si ottiene nè Kernes nè solfosale. Questo carattere permette di constatare la presenza della soda, anche in piccola quantità, nei carbonati di potassa.

3. Per via secca il carbonato di potassa dà molto Kermes e quello di soda pochissimo di questo ma molto solfosale.

4° Il solfuro d'antimonio non attacca il carbonato di calce per via umida.

5° Il solfuro d'antimonio è attaccato da latte di calce dando qualche volta una sostanza gialla di cromo; il liquido lascia depositare, sotto l'influenza dell'aria, tutto il suo antimonio allo stato di Kermes d'un bruno scuro.

6° Gli idrati di barite e stronziana non attaccano il solfuro di antimonio.

Da questi fatti l'autore conchiude che la preparazione del Kermes per via umida deve essere fatta con carbonato sodico, e per via secca con carbonato potassico; che il fatto della non azione del carbonato potassico sul solfuro d'antimonio per via umida, può servire di base ad un metodo di ricerca del sodio nel carbonato potassico; e che finalmente il solfuro di antimonio è attaccato dall'idrato di calce e non da quelli di bario e stronzio.

Boutlerow — *Preparazione del trimetilcarbinol col metodo Linnemann,* p. 218.

Linnemann ha trasformato il joduro isobutilico in alcool butilico terziario (trimetilcarbinol) per l'azione dell'ossido d'argento in presenza dell'acido acetico concentrato.

Boutlerow operando in questo modo ha ottenuto il trimetilcarbinol accompagnato da molto alcool isobutilico; egli accenna questo fatto nella speranza che Linnemann volesse meglio precisare le condizioni di riuscita dell'esperienza.

Annalen der Chemie und Pharmacie t. CLXVIII, p. 143.

Ch. Rice — *Nuova reazione del fenol,* p. 220.

Sopra un grammo circa di clorato potassico polverizzato, si versano alcuni centimetri cubici di acido cloridrico e dopo alcuni minuti si aggiunge 1 ½ volume d'aqua, si espelle con una corrente d'aria il cloro contenuto nel tubo e si versa nel liquido uno strato d'ammoniaca senza agitare.

Lasciandovi allora gocciolare sopra, un poco del liquido in cui si vuole ricercare il fenol, se quest' ultimo esiste nel liquido lo strato di ammoniaca si colorerà in bruno, rosso o rosa a secondo la quantità di fenol. Si può così riconoscere in un liquido la presenza di $1/12000$ di fenol. *N. Jahrb. Pharm.*, t. XXXIX, p. 334.

A.-R. von Schroetter — *Fatti relativi alla storia delle leghe di manganese*, p. 282.

L'autore in occasione delle recenti pubblicazioni di Allen sulla fabbricazione del manganese e sul suo impiego per leghe, richiama alcune esperienze da lui fatte nel 1848 dovute all'iniziativa di de Gersdorff.

L'autore ottenne due leghe di manganese e rame contenenti l'una 80 0/0 di rame e 19 di manganese e l'altra 90 0/0 di rame e 9 di manganese, fondendo in un crogiuolo di piombagine sesquiossido di manganese e ossido di rame con carbone. Le qualità di queste leghe richiamano quelle del pakfong. Ottenne inoltre una lega di 64 p. di rame, 16 di manganese e 20 di zinco, suscettibile di bella pulitura.

Jaworsky ottenne pure altre leghe contenenti 10 a 30 0/0 di manganese, scaldando in un crogiuolo di grafite 2 p. di battiture di rame e 1 p. di perossido di manganese con molto carbone.

De Gersdorff finalmante rimpiazzò nel pakfong il nichel per mezzo del manganese ed ottenne la lega che chiamò *Zbenk* (dalle cinque iniziali di *Zink*, *Braunstein*, *Eisen*, *Nichel*, *Kupfer*). *Dingler's polytechnisches Journal* t. CCX, p. 355. Dicembre 1873.

Garman e Siegfried — *Sulla tempera dell'acciaio*, p. 232.

Si scalda l'acciaio al rosso ciriega, si cosparge di sal marino si lavora in questo stato sino a che ha preso presso a poco la forma voluta; si rimpiazza in seguito il cloruro sodico con un miscuglio di parti eguali di cloruro sodico, solfato di rame, sale ammonico, carbonato di soda e mezza parte di nitro, si scalda di nuovo e si continua a lavorarlo sino a che prende la forma definitiva, dopo di che lo si porta nuovamente e lentamente al rosso ciriegia e si mette in un bagno composto di 1 pallon d'acqua di pioggia, 1 1/2 oncia d'alume, altrettanto di carbonato di sodio e solfato di rame, 1 oncia di nitro e 6 once di cloruro sodico:

Berg-und hüttenmaennische Zeitung, 1873, *n*. 50.

Giallo Campo-Bello, p. 235.

Questo prodotto preparato da Schrader e Berend deriva dall'acido fenico; ha molta analogia coi gialli di naftalina ed è impiegato come questi alla tintura della lana o della seta.

Si mette la lana nella soluzione acquosa bollente e filtrata e si mantiene l'ebollizione per mezz'ora, e si può anche aggiungere 300 gr. d'alume per 5 chil. di lana onde diminuire la quantità di materia colorante ad impiegare.

La seta si tinge egualmente ma senza far bollire.

Moniteur de la Teinture t. VII, p. 283.

Bleu di fenol, p. 236.

Si trova nel commercio un nuovo bleu di fenol del quale la preparazione non è indicata e che potrebbe essere l'azulina stessa.

Questo bleu non è puro, ha un riflesso violaceo che diviene poco sensibile acidulandolo durante la tintura; è in fiocchi cristallini e si ha a molto buon patto. Per l'uso si scioglie nell'acqua bollente (25 gr. per litro) e si agita senza mantenere l'ebollizione: dopo alcune ore di riposo si tinge come coi colori di anilina.

Moniteur de la Teinture t. VIII, p. 6.

Sull'impiego delle barbabietole nella fabbricazione della birra, p. 236.

Pryor ha trovato un processo per ottenere una birra di buon gusto impiegando le barbabietole, ed un agronomo, Coales, ha brevettato un processo che dà egualmente una birra di buon gusto utilizzando le barbabietole. Questo processo è ancora in gran parte tenuto segreto. *Dingler's polytecnisches Journal* t. CCX, p. 478.

P. T. Cleve — *Ricerche sul didimio*, p. 246.

L'ossido di didimio puro è stato ottenuto precipitando incompletamente con l'ammoniaca la soluzione dei nitrati di lantano e di didimio: il precipitato ottenuto in primo luogo è stato di nuovo parzialmente precipitato con ammoniaca, e questo trattamento è stato ripetuto sino a completa eliminazione del lantano. Il sale basico di didimio è stato infine trasformato in formiato che lascia l'ossido puro per la calcinazione.

Il peso atomico del didimio è stato determinato come quello del lantano (Gazz. chim. t. IV, p. 591); esso è 147.

Ossido di didimio Di_2O_3. Frammenti duri di calore bluastro sporco ottenuto calcinando l'idrato al bianco.

Cloruro di didimio $DiCl_3+6H_2O$. Cristalli voluminosi inalterabili all'aria secca.

Bromuro di didimio $DiBr_3+6H_2O$. Grandi prismi d'un violetto oscuro, deliquescenti non alterabili per disseccazione nell'acido solforico.

Cloroplatinato $DiCl_3,PtCl_4+11H_2O$. Secondo Topsoë non è isomorfo con quelli di lantano e cerio. Marignac ha descritto un cloroplatinato isomorfo con quelli di lantano e cerio della formola $4R''Cl,3PtCl_4+36H_2O$.

Cloroaurato: *a*) $DiCl_3,AuCl_3+10H_2O$. Grandi tavole d'un bel colore arancio.

b) $2DiCl_3,3AuCl_3+20H_2O$(?). L' acqua di cristallizzazione non ha potuto essere determinata con esattezza.

Bromaurato $DiBr_3,AuBr_3+9H_2O$. Grandi cristalli molto solubili.

Fluoruro $2DiFl_3+H_2O$(?). Precipitato gelatinoso insolubile.

Platocianuro $2Di(CAz)_3$, $3Pt(CAz)_2+18H_2O$. Prismi ben formati d'un giallo sporco con riflesso bluastro.

Ferrocianuro di didimio e potassio $\left.\begin{matrix}Di\\K\end{matrix}\right\}Cy_6Fe+4H_2O$ (?) Si prepara mescolando soluzioni d'un sale di didimio e ferrocianuro potassico, e costituisce una polvere bianca.

Solfocianato di didimio $Di(CAzS)_3+6H_2O$. Aghi deliquescenti molto solubili. Si combina al cianuro mercurico dando aghi brillanti della composizione $Di(CAzS)_3+3Hg(CAz)_2+12H_2O$.

Azotato di didimio $(AzO_3)_3Di+6H_2O$. Cristalli violacei.

Perclorato $(ClO_4)_3Di+9H_2O$. Aghi rossi molto deliquescenti.

Jodato $(IO_3)_3Di+2H_2O$. Precipitato voluminoso quasi bianco ottenuto aggiungendo acido iodico alla soluzione di un sale di didimio.

Periodato. Contiene quattro molecole d'acqua di cristallizzazione, e costituisce un precipitato voluminoso che si cangia tosto in una polvere cristallina rossastra.

Formiato $(CO_2H)_3Di$. Polvere cristallina rossa che si ottiene trattando l' idrato di didimio con acido formico o precipitando un sale di didimio con formiato ammonico.

Acetato $(C_2H_3O_2)_3Di+8H_2O$. Grandi cristalli isomorfi con quelli degli acetati d'erbio e d'ittrio.

Seleniati di didimio. Ne esistono tre: il primo contiene cinque molecole d'acqua di cristallizzazione, il secondo otto, ed il terzo probabilmente dieci.

Solfato didimo-potassico: a) $(SO_4)_3Di_2,3SO_4K_2$. Polvere cristallina rossastra che si deposita pel miscuglio delle soluzioni sature e fredde dei due solfati.

b) $(SO_4)_3Di_2+4SO_4K_2$(?). Sembra depositarsi dal miscuglio delle soluzioni bollenti.

L'autore ha studiato pure i seguenti sali:

Seleniato didimo-potassico $(SeO_4)_3Di_2,SeO_4K_2+9H_2O$.

Solfato didimo ammonico $(SO_4)_3Di_2,SO_4(AzH_4)_2+8H_2O$.

Seleniato didimo-ammonico $(SeO_4)_3Di_2,SeO_4(AzH_4)_2+6H_2O$.

Solfato didimo-sodico $(SO_4)_3Di_2,SO_4Na_2+2H_2O$.

Seleniato didimo-sodico $(SeO_4)_3Di_2,SeO_4Na_2+4H_2O$.

Solfito di didimio $(SO_3)_3Di_2+3H_2O$.
Selenito $(SeO_3)_3Di_2,SeO_2+4H_2O$.
Iposolfato $(S_2O_6)_3Di_2+24H_2O$.
Carbonato $(CO_3)_3Di_2+H_2O$.
Carbonato didimo-potassico $(CO_3)_3Di_2,CO_3K_2+6H_2O$(?)
Carbonato didimo-ammonico $(CO_3)_3Di_2,CO_3(AzH_4)_2+3H_2O$.
Carbonato didimo-sodico: a) $2(CO_3)_3Di_2,3CO_3Na_2+9H_2O$.
b) $(CO_3)_3Di_2,2CO_3Na_2+8H_2O$.
Ossalato di didimio $(C_2O_4)_3Di_2+10H_2O$.
Ossalato didimo-potassico $(C_2O_4)_3Di_2,C_2O_4K_2+4H_2O$(?).
Tartrato di didimio $(C_4H_4O_6)_3Di_2+6H_2O$.
Pirofosfato di didimio $(P_2O_7)_3Di_4+6H_2O$.

L. F. Nilson — *Sui sali dell'acido selenioso*, p. 253.

L'autore descrive senz'altro i diversi seleniti del potassio, sodio, litio, ammonio, bario, stronzio, calcio, magnesio, manganese, nichel, cobalto, cadmio, rame e bismuto.

Franchimont—*Sulla preparazione dell'acido malonico*, p. 258.

Il processo di Kolbe e Müller dà poco acido malonico. L'autore lo ha modificato impiegando l'etere bromacetico invece di etere cloracetico. Si riscaldano cinque parti di acido acetico cristallizzabile con quattro di bromo in tubi chiusi a 150°, dopo un'ora si distilla lentamente il contenuto dei tubi, si raccoglie l'acido bromacetico a cominciare da 190° (p. di eboll. 204°), si eterifica riscaldandolo a b. m. per un'ora in vasi chiusi con alcool assoluto, si diluisce l'etere bromacetico con alcool, si tratta con cianuro potassico polverizzato (con che la reazione comincia immediatamente), si saponifica con potassa, lasciando in ebollizione sino a che cessa lo sviluppo dell'ammoniaca. Infine si satura con acido acetico, si precipita con acetato di piombo e si scompone con H_2S.

Si ottiene così poco acido malonico, mescolato con un acido bromurato e con acido succinico, dai quali è difficile separarlo.

A. Terreil — *Nuovo apparecchio per dosare i tannini contenuti nelle diverse materie astringenti impiegate nella tanneria*, p. 261.

L'autore, fondandosi sulla proprietà che ha il tannino di assorbire l'ossigeno in presenza di liquidi alcalini, ha fatto costruire un apparecchio per dosarlo nelle materie astringenti.

Quest'apparecchio consiste in un tubo di vetro di 2 centimetri di diametro e 130 centimetri cubici circa di capacità, graduato in centimetri cubici e mezzi centimetri cubici; esso alla parte superiore porta un turacciolo smerigliato, ed alla parte inferiore è affilato e porta un robinetto di vetro. Tra il robinetto e lo 0 della graduazione ci è una capacità di 20 centimetri cubici per contenere il liquido alcalino.

L'autore comincia col determinare la quantità di osssigeno che un conosciuto peso di tannino può assorbire nell'apparecchio, ed ha trovato, prolungando l'azione per 24 ore, che gr.0,100 di tannino assorbono 20 cc. di tannino. Ciò fatto introduce la soluzione di potassa (contenente il terzo del suo peso di questo alcali) nel tubo sino allo 0 della graduazione, aspirando dalla parte superiore ed aprendo il robinetto, mentre la estremità affilata è immersa nel liquido alcalino; poscia chiudendo il rubinetto introduce dalla parte superiore la materia astringente ridotta in polvere fina e pesata (da gr.0,100 a gr.0,200). avvolte in un poco di carta non collata, chiude l'apparecchio, lo agita tenendolo per le estremità onde non scaldare con le mani l'aria rinchiusa nel tubo, e nota la temperatura e la pressione. Dopo 24 ore, avendo ripetute volte agitato in questo intervallo, ed aperto il robinetto per fare avvenire l'assorbimento, l'operazione è terminata, e non resta che ammettere l'apparecchio dentro l'acqua ed aprire il robinetto per determinare l'assorbimento finale. Si legge infine nella graduazione la quantità di ossigeno assorbito tenendo conto della temperatura e della pressione.

Nel caso in cui la sostanza da analizzare è liquida o in soluzione, si pesa in piccolo tubo, insieme al quale si introduce nell'apparecchio tenendo conto nella osservazione dell'ossigeno assorbito, del volume che questo tubetto fa occupare al liquido alcalino al di sopra dello zero.

I risultati analitici così ottenuti sono sufficientemente esatti dal punto di vista industriale, nonostante che vi siano delle altre sostanze le quali come il tannino, hanno la proprietà di assorbire l'ossigeno in presenza degli alcali.

J. B. Hannay — *Sul coefficiente di dilatazione del solfuro di carbonio*, p. 264.

L'autore ha determinato il volume e la densità del solfuro di carbonio a differenti temperature, e dalle esperienze fatte tra 0 e 62° risulta che la dilatazione è sensibilmente la stessa per una stessa elevazione di temperatura e che il coefficiente di dilatazione per un grado centigrado è rappresentato da 0,001129, in modo che la densità per ciascun grado diminuisce di 0,001461.

Se si ammette la esattezza di questi risultati, della quale dubitano Mills e Foster, il solfuro di carbonio differisce da tutti i liquidi conosciuti.

Chemical News t. XXVIII p. 277.

Russell — *Sull'azione dell'idrogeno sul nitrito d'argento*, p. 264.

L'idrogeno completamente purificato, ottenuto per l'azione dello zinco sopra una soluzione satura di solfato di rame o dell'acqua sopra un miscuglio di zinco e stagno polverizzato, agisce sulle soluzioni di nitrato di argento producendo un precipitato di argento metallico, il quale si ha meglio nelle soluzioni concentrate e calde. Lo stesso effetto si ha esponendo il nitrato di argento in una atmosfera di idrogeno.

Quest'argento reagendo nell'acido nitrico forma del nitrito di argento, che deve costituire il termine finale della reazione.

Il platino, l'oro ed il palladio sono completamente precipitati dell'idrogeno; il nitrato di rame è trasformato in nitrito, e quello di mercurio in un sale basico.

Chemical News t. XXVIII, p. 277.

Ch. Rice—*Preparazione del bromuro di ammonio*, p. 265.

Si mescolano due soluzioni bollenti di gr. 120 di bromuro potassico in 180 d'acqua e gr.90 di solfato ammonico in 135 d'acqua, si aggiungono gr.45 di alcool e si lascia riposare per 24 ore. Si decanta il liquido, si lava il deposito con un miscuglio di 1 p. d'alcool e 4 p. d'acqua e si fa cristallizzare.

American Journal of Pharmacie (4), III, p. 249.

R. Schenk — *Sopra un fosfuro di nichel*, p. 266.

Versando cloruro di nichel in una soluzione bollente di potassa alla quale si aggiunge un pezzetto di fosforo, si ottiene un precipitato bruno solubile negli acidi diluiti, ma dopo alcuni minuti si deposita una sostanza nera insolubile negli acidi delle composizioni d'un ossifosfuro $Ni_4P_2O_4$. Però se alla soluzione di nichel si aggiunge molto acido tartrico per impedire la sua precipitazione, si ottiene un fosfuro Ni_4P_2, nero, non magnetico, e che si scioglie lentamente nell'acido cloridrico diluito

Chemical News t. XXVIII p. 323.

T. Bolas — *Sull'anidro solfato ferroso*, p. 266.

Aggiungendo ad una soluzione satura a freddo di solfato ferroso, nove volte il suo volume di acido solforico concentrato, si deposita una polvere cristallina bianca della composizione dell'anidro-solfato ferroso S_2O_7Fe. Esposto all'aria umida dà acido solforico e $SO_4Fe,6H_2O$, e trattato con una maggior quantità d'acqua dà immediatamente cristalli di $SO_4Fe,7H_2O$.

Chemical News t. XXVIII p. 324.

P. Curie — *Sopra un nuovo modo di preparazione del cloruro d'alluminio anidro*, p. 273.

Si scalda l'allumina al rosso in un tubo di terra, e quando é ben secca si fa attraversare la canna da una corrente di gas acido cloridrico, il quale si è fatto prima gorgogliare nel solfuro di carbonio. Questo ultimo agisce nell'allumina secondo la

reazione $Al_2O_3+3CS_2=Al_2S_3+3COS$, ed il solfuro di alluminio si trasforma poscia in cloruro per l'azione dell'acido cloridrico; sicchè distilla il cloruro di alluminio mescolato con una certa quantità di zolfo, proveniente dalla parziale decomposizione dell'ossisolfuro di carbonio, e si sviluppa idrogeno solforato. Infine si ridistilla per privarlo dallo zolfo.

Nello stesso modo possono ottenersi i cloruri di magnesio, di cromo, ecc.

Chemical News t. XXVIII, p. 307.

Ch. Horner — *Presenza del didimio nella scheelite*, p. 275.

In campioni di scheelite di Traverselle e di Cumberland si ha osservato lo spettro d'assorbimento del didimio, il quale non si è trovato in altri d'america.

Chemical News t. XXVIII p. 282.

Bolas — *Ricerca e dosamento dell'acido nitrico*, p. 276.

Per mezzo di una pipetta ad orifizio laterale, si versa il liquido contenente il nitrato alla superficie di un miscuglio freddo di volumi eguali d'acido solforico e soluzione satura di solfato ferroso. La colorazione caratteristica apparisce alla superficie di contatto.

Per un dosamento calorimetrico approssimativo si mescola l'acqua potabile contenente il nitrato col suo volume d'acido solforico, e, dopo raffreddamento, si aggiungono, a 80cc. del liquido, 15 a 20cc. del reattivo precedente (solfato ferroso ed olio di vitriolo). Si paragona la tinta ottenuta con quella che si produce per mezzo d'una soluzione tipo di nitro. *Chemical News* t. XXVIII p. 248 e 283.

J. R. Mac D. Irby — *Sulla trasformazione dell'ossalato di calcio in carbonato*, p. 276.

Per decomporre l'ossalato di calcio col calore, e per evitare un innalzamento di temperatura tale da decomporre anche il carbonato che si produce, l'autore opera la calcinazione in un crogiuolo di ferro il cui coperchio è munito di due cavità nelle quali si mette dello zinco: scaldando gradatamente con una lampada Bunsen sino a fusione dello zinco, in capo a mezz'ora la trasformazione è completa e non avviene scomposizione ulteriore del carbonato *Chemical News* t. XXVIII p. 270.

O. Abesser — *Sul dosamento del nitrato di soda della Chili*, p. 277.

Si sa che i nitrati puri, riscaldati con silice, sabbia, borace, bicromato potassico, perdono l'acido nitrico il quale così si può dosare dalla perdita di peso. L'autore mette a profitto questa proprietà per dosare l'acido nitrico nel nitrato di soda del Chilì essendocchè la presenza del cloruro sodico, secondo Fresenius, e del solfato, secondo l'autore, è senza inconvenienti.

Zeitschift für analytische Chemie t. XII, p. 281.

W. Gibbs — *Nuova lampada a gas*, p. 278.

É composta da un anello metallico vuoto che si può innalzare o abbassare sopra un sostegno e portante due robinetti, uno per l'entrata del gas e l'altro per l'aria la quale si spinge con un soffietto ordinario o con un gassometro. I buchi sull'anello sono disposti talmente che le piccole fiamme convergono verso il centro. Questa lampada si raccomanda specialmente per scaldare crogiuoli, che posti sopra un triangolo, si dispongono nell'interno dell'anello.

Zeitschrift für analytische Chemie t. XII p. 302.

O. Petterson — *Ricerche sul dosamento dell'acido selenico*, p. 279.

Essendo stato abbandonato il metodo di dosamento dell'acido selenico allo stato di seleniato di bario, l'autore ha fatto un metodo sulla proprietà dell'acido selenico e di tutti i suoi sali di sviluppare cloro per l'ebollizione con acido cloridrico. Egli titola il cloro, determinando, per mezzo dell'iposolfito sodico, la quantità di iodio che esso può mettere in libertà.

La quantità di acido selenico è rappresentato esattamente della metà del peso di iodio trovato.

Zeitschrift für analytische Chemie t. XII p. 287.

M. Fileti.

Annalen der Chemie und Pharmacie

1873, t. 169, fasc. 1° e 2°

H. Hübner e I. Post — *Sul bromotoluole e il modo di comportarsi de' suoi atomi di idrogeno,* p. 1.

Dopo una lunga rassegna dei bromotoluoli, ottenuti dal bromo e dal toluole, e dei loro derivati, uno degli autori, Hübner viene alla seguente conclusione, che io esporrò solo per sommi capi. Nei bromotoluoli, ottenuti dal bromo e del toluole, il Br si trova nel fenile (C_6H_5), poichè nello scambio dell'H contro O od OH nel metile (CH_3) del bromosolfitoluole (gli autori chiamano sulfigruppo il gruppo $SO_2.OH$) e del bromotoluole cristallizzato, il bromo non esce.

Anche il sulfigruppo (SO_2OH) in queste condizioni non esce, quindi esso pure si trova nel fenile.

Si ha ragione eziandio di ammettere nel fenile anche il nitrogrnppo, poichè (quantunque i nitrocomposti non venissero ossidati) fino ad ora non si è osservato che tale gruppo nelle circostanze in cui si è operato entri nel metile.

Il bromotoluole cristallizzato può benissimo essere un paracomposto, dando esso soltanto *due* bromosolficomposti. Il bromotoluole liquido, che dà un solo sulfiacido, deve possedere un atomo di H specialmente inclinato a lasciarsi sostituire da parti acide.

Ammettendo ciò ne avvengono i seguenti rapporti per la posizione delle parti principali (CH_3,Br,SO_2OH). Si può quindi addurre o che queste parti sono vicine o al più possibile lontane o in una posizione media fra queste due ammettiamo. 1° Che la benzina abbia o la formola datale da Kekulé, ovvero una molto simile, comprendendo queste formole tutte le proprietà della benzina specialmente se si credono con Kekulé gli atomi di carbonio uniti fra loro simmetricamente.

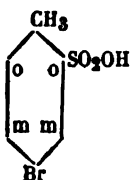
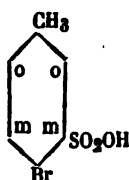
2°. Vi hanno solo 3 derivati isomeri della benzina con due parti principali differenti dall'H (quindi 3 soli derivati isomeri del toluole con una parte principale differente dall'idrogeno).

3° L'acido salicilico e i composti che si lasciano formare per lo scambio del loro COOH ed OH gruppo, appartengono all'orto-serie (1,2).

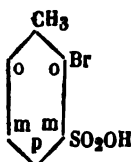
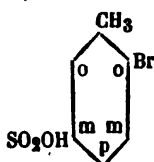
4°. Il Br agendo sul toluole sostituisce lo stesso H, che viene sostituito da H_2SO_4 e da HNO_3, quando questi acidi agiscono a loro volta sul medesimo corpo.

I. Posizione del Br nel bromotoluole cristallizzato e liquido H_2SO_4 come HNO_3 col toluole dando un composto orto (1,2) ed un composto cristallizzato para (1,4) si deve quindi ammettere che dal bromo e dal ioluole deriva l'orto- e il cristallizzato parabromotoluole. La circostanza che dal parabromotoluole si hanno 2 soli sulfiacidi potrebbe invocarsi, come si disse, per la paraposizione del CH_3 al Br, come pure la sua ossidabilità al bromocarbossilbenzole.

II. Posizione del sulfigruppo a) nel parabromotoluole cristallizzato nel β-parabromosolfitoluole SO_2OH sta nell'orto-posizione relativamente al metile, poichè togliendo il Br si ha il composto ortosulfitoluole, che fuso con potassa dà principalmente acido salicilico. Ne viene quindi che il 2° sulficomposto del bromotoluole cristallizzato debba essere *metasulfibromotoluole,* poichè pel sulfigruppo non vi resta che una so-

posizione disponibile. Perciò si hanno dal parabromotoluole cristallizzato i seguenti solficomposti:

β-parabromosulfitoluole- parabromortosulfimetilbenzole : le posizioni para ed orto sono riferite al metile (CH_3)

α-parabromosulfitoluole -parabromometasulfimetile-benzole: le posizioni para ed orto sono riferite al metile (CH_3)

II. Posizione del sulfigruppo b) nell'ortobromotoluole liquido.

Infine non avendosi dall'ortobromotoluole ne l' acido orto- ne il parasulfitoluole, deve quindi essere nato un *nuovo* acido il *metasolfotoluole* (gli Au. chiamano solfogruppo il gruppo SO_2H): L'ortobromosulfitoluole è quindi:

S. W. Johnson — *Sulla determinazione dell'azoto,* p. 69.

L'A. per varie esperienze fatte e che egli comunica, crede di sostituire alla calce sodata una miscela di carbonato o di solfato sodico e di idrato calcico.

E. Ludwig — *Sull'Atakamite,* p. 74.

L'A. confuta le varie formole date sinora per l'atakamite e viene alla conclusione, in seguito ad accurate analisi da lui fatte su cristalli purissimi di atakamite di Wallaroo, che la vera formola che corrisponde a questo composto è la seguente:

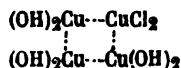
$$Cu_2ClO_3H_3$$

come già fu trovato da Proust, Klaprotk, Davy, Ulex, Mallet e Bibra.

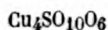
Descrive completandole le proprietà dell' atakamite. Confuta le due formole di costituzione date da Rammelsberg e Gauther: e considerando il modo di comportarsi dell'atakamite specialmente per azione del calore, crede che in essa l' H vi esista allo stato di ossidrile, e che quindi volendo costruire una formola di costituzione bisogna fare il rame quadrivalente e scrivere:

$$\begin{array}{c} Cu(OH)Cl \\ \| \\ Cu(OH)_2 \end{array}$$

ovvero raddoppiare questa formola:

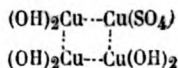
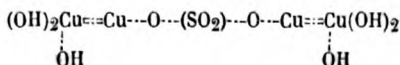
$$\begin{array}{l} (OH)_2Cu \cdots CuCl_2 \\ \quad\ \ \vdots \qquad\ \ \vdots \\ (OH)_2Cu \cdots Cu(OH)_2 \end{array}$$

Con queste formole si spiega la stabilità dell'atakamite e la completa decomposizione quando per il riscaldamento l'H esce allo stato di acqua.

L'A. ha eziandio esaminato cristalli puri di Brochantite di Rezbauyer (quarta varietà secondo Schrauf), cui si deve la formola grezza:

$$Cu_4SO_{10}O_6$$

e per ragionamenti simili a quelli per l'atakamite, dà per essa la formola di costituzione seguente:

$$\begin{array}{c} (OH)_2Cu\cdots Cu(SO_4) \\ \vdots \qquad \vdots \\ (OH)_2Cu\cdots Cu(OH)_2 \end{array}$$

ovvero l'altra:

$$\begin{array}{c} (OH)_2Cu{=}{=}Cu\cdots O\cdots(SO_2)\cdots O\cdots Cu{=}{=}Cu(OH)_2 \\ \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ OH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OH \end{array}$$

Ammettendo il rame quadrivalente crede l'A. che si possa pure spiegare la costituzione di altri composti naturali del rame come p. e. la malachite.

F. Beilstein ed A. Kuhlberg — *Sui nitroderivati della naftalina*, p. 81.

Gli A. a complemento delle loro anteriori ricerche sulla parziale riduzione dei dinitroderivati hanno studiato anche la dinitronaftalina; e la preparazione di questo corpo ha loro dato occasione di studiare più davvicino anche altri nitroderivati della naftalina — I. *Mononitronaftalina.* Gli autori hanno trovato che fra i varii metodi di preparare questo corpo quello che dà i migliori risultati è quello di Piria che consiste nel trattare una parte di naftalina con 5 a 6 parti di HNO_3 concentrato ordinario (peso specifico 1,33), e di lasciare che la reazione avvenga a freddo nello spazio di 5 a 6 giorni. La mononitronaftalina essendo facilmente solubile nel CS_2, essa può per mezzo di questo solvente venire separata dai nitroderivati superiori che gli sono assieme mischiati. Il residuo che si ottiene dopo distillato il CS_2, si fa cristallizzare una o due volte dall'alcool. La nitronaftalina forma sottili aghi gialli, splendenti, fondenti a 58°,5. A de Aguiar ha recentemente preparato la nitronaftalina sciogliendo la naftalina in acido acetico glaciale versandovi sopra HNO_3 ordinario, e da ultimo scaldando una mezz'ora. Per raffreddamento cristallizza la mononitronaftalina, la quale si cristallizza ancora una volta dall'alcool, e secondo lui fonderebbe a 61°.

II. *Dinitronaftalina.* Gli A. ricordano i varii metodi di preparazione di questo corpo, come pure ricordano che Darmstädter e Wichelhaus preparando la dinitronaftalina col metodo di Troost hanno trovato che il prodotto greggio contiene due corpi isomeri, cioè il composto α e il β.

A di Aguiar ha trovato il modo di separare i due corpi isomeri colla benzina calda. Egli ha pure trovato il modo di preparare pura la dinitronaftalina.

A tale scopo ha versato a poco a poco da 150 a 160 gr. di naftalina in 500gr. di HNO_3 fumante e si riscalda rapidamente all'ebollizione mantenendo questa per alcune ore. Dopo raffreddamento si versa l'acido, si lava il residuo con acqua, lo si asciuga e quindi lo si fa bollire con 500 gr. di acido acetico glaciale fino a che per raffreddamento cristallizza dall'acido α-dinitronaftalina pura (punto di fusione 116° Aguiar).

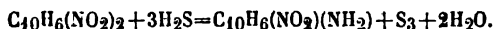
Per le loro ricerche invece gli Au. versarono la naftalina in HNO_3 fumante ben raffreddato fino a che si osservava una viva reazione dell'acido e scaldarono la miscela per 3 a 4 ore. Precipitarono con acqua, lavarono il precipitato con acqua, lo asciugarono e lo bollirono con acqua fino a che il residuo mostrava il punto di fusione costante 211°. Questo residuo è quasi α-dinitronaftalina, pura, cui è mescolato un po' del β-composto, dal quale facilmente si separa per cristallizzazione dall'acido acetico

glaciale. I cristalli che si separano dall' alcool filtrato constano essenzialmente di β-dinitronaftalina. Si riuniscono le parti solubili della dinitronaftalina, e dopo essiccamento si lavano a freddo con piccola quantità di benzina. Cristallizzando frazionatamente dall'acido acetico glaciale si ha finalmente la β-dinitronaftalina pura.

L'α-dinitronaftalina si distingue dalla modificazione β per la sua minima solubilità in tutti i solventi. Si scioglie in HNO_3 ordinario bollente, dal quale cristallizza per lento raffredamento in magnifici aghi larghi lucenti. Punto di fusione 211°. (A di Aguiar 216°).

La β-dinitronaftalina solubile nella benzina bollente, forma grosse tavole rombiche gialle fondenti a 167°. (Aguiar e Wichelhaus 170°). Entrambe le dinitronaftaline sono resistenti all'ossidazione.

III. *α-Amidonitronaftalina.* Si tratta la dinitronaftalina con alcool, vi si versa sopra un pajo di grammi di H_3N concentrata e si fa passare H_2S nel liquido raffreddato: e quando H_2S non è più assorbito, si lascia riposare il pallone a freddo finchè sia scomparso l' odore di H_2S. Indi si fa passare nuova quantità di H_2S fino a che il pallone mostri un acquisto di peso corrispondente alla equazione:

$$C_{10}H_6(NO_2)_2+3H_2S=C_{10}H_6(NO_2)(NH_2)+S_3+2H_2O.$$

Quindi si precipita con acqua, si filtra e dal precipitato mantenuto in ebollizione si separa la base con HCl diluito. Si concentra, si precipita con H_3N e il precipitato della base libera si scioglie in molto H_2SO_4 diluito.

Per raffreddamento cristallizzano lunghi aghi bigi-scuri brillanti, che si purificano dall'acqua acidula di H_2SO_4. Con H_3N si riacquista la base libera.

L'α-amidonitronaftalina si separa dalla soluzione acquosa in piccoli cristalli rossi splendenti fondenti a 118°-119°.

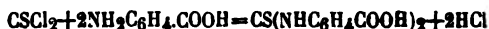
Mononitronaftalina dall' α amidonitronaftalina. Si tratta la amidonitronaftalina con quantità equivalente di HNO_3 e si fa passare acido nitroso nella miscella raffreddata; che se però l'acido nitroso è in eccesso allora vi si aggiunge una equivalente quantità d'H_2SO_4 diluito. Si lascia riposare a freddo si filtra e la soluzione aquosa del diazocorpo si precipita con alcool assoluto ed etere. Si purifica, il precipitato sciogliendolo due volte nell' alcool assoluto, si precipita con etere e lo si deacquifica nel vuoto sull'H_2SO_4, e lo si decompone quindi con alcool assoluto bollente: si distilla l'alcool, si tratta il residuo con soda caustica, si filtra, si essicca e si distilla il precipitato. Il distillato dopo alcune cristallizzazioni dà mononitronaftalina pura, la quale è identica colla nitronaftalina ordinaria. Gli A. non poterono però ottenere risultati consimili ai precedenti trattando la β-dinitronaftalina.

IV. *Trinitronaftalina.* Dalla parte della dinitronaftalina greggia facilmente solubile nell'alcool, venne separato, per mezzo della benzina, un corpo straniero; il quale separato per svaporamento della benzina, fatto cristallizzare dall'HNO_3 ordinario bollente, e quindi dall'alcool, ed analizzato, si trova essere trinitronaftalina, che gli A. designano δ-trinitronaftalina, la quale si distingue da' suoi isomeri per la sua grande solubilità nella benzina e nel cloroformio: e la ritengono identica colla nitronaftaleïse di Laurent, e differente dalla trinitronaftalina di Marignac.

Gli A. descrivono l'α, β, γ-trinitronaftalina ottenute da Aguiar dalle rispettive trinitronaftaline con HNO_3 fumante: e fanno osservare come abbiano trovato che questi corpi si ottengono molto più facilmente usando una miscela di HNO_3 fumante e di H_2SO_4 concentrato. Ricordano da ultimo come si ottenga l' α-tetranitronaftalina trattando l'α-dinitronaftalina con maggior quantità della miscela di HNO_3 e H_2SO_4. e facendola agire più a lungo.

B. Rathke e P. Schäfer — *Azione del cloruro di solfocarbonile sulle amidi*, p. 101.

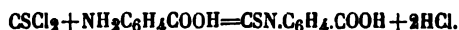
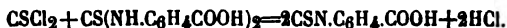
Il cloruro di solfocarbonile ha la proprietà, come è noto, di cambiare la anilina e le amidi dei radicali alcoolici in *olj di senape.* Con questo mezzo gli A. operando sugli amido-acidi e sulle amidi hanno cercato di preparare due nuove serie di corpi della specie dell'olio di senape $CSCl_2$ ed acido amidobenzoico. Per azione di $CSCl_2$ sull'acido amidobenzoico gli A. hanno ottenuto come prodotto principale la solfourea dell'acido benzoico $CS(NH.C_6H_4.COOH)_2$ lo stesso composto che già fu ottenuto da Merz e Weith per azione della solfurea sull' acido amido-benzoico in soluzione alcoolica, mentre ottennero nello stesso tempo piccola quantità dell'olio di senape cercato. Sembra però che l'azione di $CSCl_2$ sull'acido amidobenzoico non dia direttamente l'acido, bensì un cloruro del medesimo facilmente solubile nel CS_2; il quale poi è cambiato nell' acido corrispondente per digestione nell' alcool. La reazione si può esprimere così.

$$CSCl_2+2NH_2C_6H_4.COOH=CS(NHC_6H_4COOH)_2+2HCl$$

Quest'acido negli alcali diluiti è solubile senza decomposizione, però non dà sali cristallizzati. Bollito con soluzione potassica concentrata è decomposto con formazione di solfuro potassico. Fatto digerire con acqua ed ossido di mercurio dà l'urea dell'acido benzoico $CO(NH.C_6H_4COOH)_2$.

Siccome l'olio di senape dell'acido benzoico, scaldando l'acido amidobenzoico con $CSCl_2$ a b. m. si ottiene solo in piccola quantità, così si preparò in maggior quantità sia scaldando a 140° queste due sostanze in tubi chiusi, sia preparando prima la solfurea dell' acido benzoico e quindi trasformando questa con $CSCl_2$ a 140° nell'olio di senape:

$$CSCl_2+NH_2C_6H_4COOH=CSN.C_6H_4.COOH+2HCl.$$

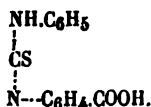
e

$$CSCl_2+CS(NH.C_6H_4COOH)_2=2CSN.C_6H_4.COOH+2HCl.$$

Il contenuto dei tubi fu trattato con CS_2, indi con acqua calda per estrarre il cloridrato dell'acido amidobenzoico. Il residuo insolubile fu sciolto a saturazione cautamente con carbonato sodico diluito, quindi vi fu aggiunto un po' di acetato piombico, indi precipitato con H_2S, filtrato e dal liquido per aggiunta d' acido precipitò l'olio di senape dell'acido benzoico; che disseccato costituisce una polvere amorfa, che non fonde ancora a 310°, e che scaldata di più si decompone depositando carbone e mandando odore di anilina. È un vero acido e scaccia CO_2 dai composti alcalini. Questo corpo si ottenne anche trattando la solfurea dell'acido benzoico e scaldando per un'ora: il cloridrato dell'acido amidobenzoico resta in soluzione.

$$CS(NHC_6H_4COOH)_2+HCl=CSN.C_6H_4.COOH+NH_2C_6H_4COOH.HCl$$

Quest'acido scaldato con acqua ed ossido di mercurio dà naturalmente un derivato dell'acido cianico $CON.C_6H_4COOH$.

Trattanto il sudetto olio di senape con anilina si ha un prodotto di addizione della formola:

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_5 \\ | \\ CS \\ | \\ N\text{---}C_6H_4.COOH. \end{array}$$

identico in tutto e per tutto col corpo ottenuto da Merz e Weith trattando l'olio di senape fenilico coll'acido amidobenzoico.

$CSCl_2$ e benzamide. L'azione di $CSCl_2$ sulla benzamide per digestione in b. m. avviene nel modo seguente $CSCl_2$ agisce sovra una parte della benzamide per modo che gli toglie acqua e con questa si decompone in benzonitrile, ossisolfuro di carbonio ed HCl; mentre contemporaneamente la maggior parte di $CSCl_2$ si cambia in una miscela di CS_2 e CCl_4 senza agire ulteriormente. Circa $^3/_4$ della benzamide impiegata restano inalterate:

$$C_6H_5.CONH_2+CSCl_2=C_6H_5CN+CSO+2HCl \qquad 2CSCl_2=CS_2+CCl_4$$

La preparazione quindi di un olio di senape benzoilico non si è potuta ottenere almeno colla benzamide. Gli A. continueranno il loro studio sovra altre amidi.

P. Schäfer — *Sulla dibenzamide*, p. 111.

Nell'azione di $CSCl_2$ sulla benzamide in tubi chiusi a 150° si ottiene un corpo, la cui composizione è quella della dibenzamide. Ora l' A. ha dimostrato che questa si forma per azione di HCl sulla benzamide come per azione di HCl gassoso sulla acetamide, si ha la diacetamide.

W. Heintz — *Notizia sovra un poliacetone*, p. 114.

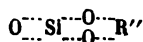
L'A. ricorda che le basi forti come la potassa caustica e la calce arrostita tolgono acqua all'acetone e danno prodotti che derivano da varie molecole di acetone meno un minor numero di molecole d'acqua. Così si ha il corpo $C_6H_{10}O$ e probabilmente anche il forone $C_9H_{14}O$. Accenna come l'acetone possa subire una simile modificazione anche con una soluzione non completamente satura di potassa. Si mescola prima l'acetone con tant'acqua che la soluzione concentrata di potassa che poscia vi si versa venga ad avere la densità di 1,25 ad 1,30. Se ora si separa l'acetone, si neutralizza con H_2SO_4 poco diluito, e si distilla a b. m. lo acetone separato, allora si ha un forte residuo più o meno bruno. Se si innalza la temperatura, questa monta a 130° e passa un liquido insolubile nell'acqua e molto mobile. Poscia la temperatura sale a 200° e passa un liquido che forse è forone. Le ricerche fatte sulla parte che passa a 130° sembrano dimostrare che sia $C_6H_{10}O$. Ma l'A. crede però che il corpo da lui esaminato sia una miscela di $C_6H_{10}O$ e di un corpo più ricco in ossigeno, cosa del resto che egli non può assicurare non avendo potuto fare prova diretta per mancanza di materiale.

Nelle ricerche suaccennate essendosi adoperato acetone commerciale impuro si mostrò che verso 170° passava un liquido non mobile facilmente solubile nell'acqua e questo è il poliacetone; il quale si ottiene facilmente puro agitando con acqua la parte che passa fra 160°-180° C, saturando la soluzione con $CaCl_2$ ed agitando con etere, da cui si ricava un liquido incoloro, sciropposo, bollente fra 166°-168° e che si scioglie limpido nell' acqua. Esso ha la stessa composizione centesimale dell' acetone. Il suo punto d' ebollizione dice però che la sua molecola deve essere maggiore: ma l'A. non potè continuare le sue ricerche mancandogli la sostanza: solo constatò che il poliacetone non è un prodotto dell'azione della soluzione potassica sull'acetone, ma esso preesiste già nell'acetone commerciale, ovvero nasce per azione della potassa sovra una impurezza dell'acetone, ed anzi ritiene quest' ultima causa come la più probabile.

W. Heintz — *Sulla preparazione dell'alanina col cianuro potassico e di un corpo ottenuto come prodotto secondario (Lattilurea)*, p. 120.

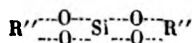
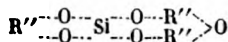
K. Haushofer — *Sulla costituzione dei silicati naturali*, p. 131.

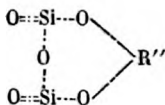
L'A. crede che il più opportuno fondamento per una teoria dei silicati naturali sia offerto da questi stessi. Infatti se si considera il composto $SiR''O_3$:

$$O=Si{<}^{O}_{O}{>}R''$$

corrispondente ai carbonati, il quale entra nella maggior parte dei silicati, come silicato normale, allora si arriva alle forme più basiche SiR''_2O_4:

$$R''\begin{matrix}\cdots O\cdots \\ \cdots O\cdots\end{matrix}Si\begin{matrix}\cdots O\cdots \\ \cdots O\cdots\end{matrix}R''$$

ed SiR''_3O_5:

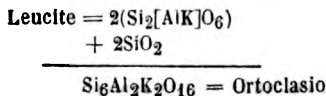
$$R''\begin{matrix}\cdots O\cdots \\ \cdots O\cdots\end{matrix}Si\begin{matrix}\cdots O\cdots R'' \\ \cdots O\cdots R''\end{matrix}\!>O$$

per semplice aggiunta di $R''O$, e rispett. $2R''O$; mentre per aggiunta di SiO_2 si arriva al silicato più acido $Si_2R''O_5$:

$$\begin{matrix} O{=}Si\cdots O \\ \vdots \\ O \\ \vdots \\ O{=}Si\cdots O \end{matrix}\!>R''$$

Soltanto questi semplici silicati sembrano possedere la tendenza di combinarsi non solo fra loro, ma eziandio di combinarsi come multipli coi gruppi atomici della forma SiO_2, R'_2O, $R''O$ e $(R_2)^{VI}O_3$. Così p. e. le steatiti si possono considerare quali composti di 2,3, o 5 gruppi atomici della forma dell'Eustatite $SiMgO_3$ con una Eustatite idrata e SiO_2: la condrite e l'humite come composti dei gruppi SiR''_2O_4 e SiR''_3O_5 secondo le rispettive quantità:

1 : 1
2 : 1
1 : 3
2 : 7
1 : 2

La cordierite come una combinazione di 4 complessi della forma dell'olivina con SiO_2. L'ortoclasio e l'albite, che Rammelsberg, dietro il rapporto dell'ossigeno dell'acido a quello della base, li considera trisilicati e li rappresenta colla formola generale $Si_3R'_4O_8$, si lasciano spiegare come una combinazione del gruppo silicato $2(SiR''_2O_3)$ con SiO_2.

Questo modo di considerare la costituzione dei silicati riposa sovra numerosi fatti incatestati. Il passaggio dei silicati $2(SiR'_2O_3)$ in $Si_3R'_4O_8$ per acquisto di SiO_2 è dato indubbiamente dalla pseudomorfosi dell'ortoclasio $Si_6Al_2K_2O_{16}$ dalla leucite $Si_4Al_2K_2O_{12}$, quindi:

$$\begin{array}{r} \text{Leucite} = 2(Si_2[AlK]O_6) \\ + \; 2SiO_2 \\ \hline Si_6Al_2K_2O_{16} = \text{Ortoclasio} \end{array}$$

L'equazione generale $Si_3R'_4O_8 - SiO_2 = 2(SiR'_2O_3)$ deve non solo rappresentare il passaggio da un grado di saturazione ad un altro, ma eziandio il vero passaggio dall'ortoclasio alla formazione della mica e del quarzo.

Lo studio delle pseudomorfosi dà ad onta della penuria del materiale analitico numerosi simili documenti, i quali parlano chiaramente.

Quei composti atomici fondamentali, come già lo mostrano le formole date, vengono considerati siccome composti chiusi saturi in se stessi.

Però per la esposizione delle formole costituzionali, partendo dal principio che tutte le parti principali debbano trovarsi in un legame non interrotto, si è costretti nei composti più complicati di ritenere tanto i gruppi dell'acido silicico, quanto

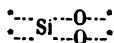
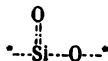
quelli dei silicati, come composti aperti, radicali, i quali concatenano cogli atomi e gruppi atomici vicini con una o più affinità. Così l'anidride dell'acido silicico la quale in forma chiusa è espressa dallo schema:

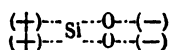
O==Si==O

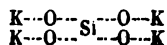
nella forma aperta (ove le affinità non sature si rappresantano con •) può essere o quadrivalente:

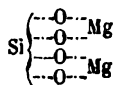
•---Si---O---•
•---Si---O---•

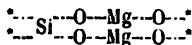
ovvero bivalente

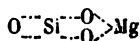
O
‖
•---Si---O---•

Da ciò si comprende come possa essere differente la solidità colla quale il silicio sta appeso nei composti. Contemporaneamente lo schema esprime involontariamente una certa polarità, un contrapposto che riposa nelle affinità non sature, e che ad un dipresso potrebbe essere reso visibile coi segni

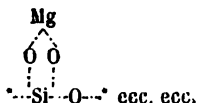
(+)---Si---O---(—)
(+)---Si---O---(—)

Il silicato SiR_4O_4 si lascia costruire soltanto come un composto chiuso p. e.

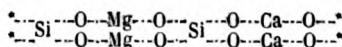
K---O---Si---O---K
K---O---Si---O---K

ma i corrispondenti silicati dei metalli bi e polivalenti anche come composti chiusi p. e. $SiMg_2O_4$ (olivina) come composto chiuso sarebbe:

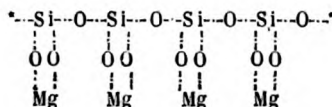
Si{---O---Mg / ---O---Mg / ---O---Mg / ---O---Mg}

come radicale invece sarebbe

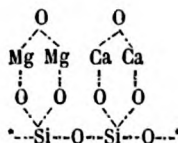
•---Si---O---Mg---O---•
•---Si---O---Mg---O---•

Il silicato $SiMgO_3$ (Eustatite) può essere rappresentato o come chiuso dallo schema

O==Si<(O,O)>Mg

ovvero come aperto

Mg
O O
•---Si---O---• ecc. ecc.

Coll'uso di questo modo di esposizione dei silicati composti si arriva di frequenti a formole di costituzione, le quali ad una estremità posseggono una o più affinità non sature sia del metallo, sia del silicio, all'altra altrettante affinità libere dell'ossigeno, e quindi si chiudono a forma d'anello come p. e. il silicato $Si_2Ca_2Mg_2O_8$ (Batrachite)

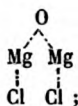
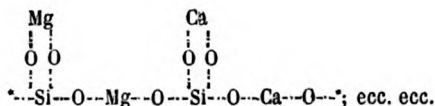
```
•--  --O--Mg--O--  --O--Ca--O--•
   Si             Si
•--  --O--Mg--O--  --O--Ca--O--•
```

Si dimostra inoltre per varie circostanze, ma specialmente per l'esistenza del silicato $Si_2R''O_5$, l'idea, ammessa anche nella teoria dei posilicati, che più atomi di silicio possono unirsi fra loro per mezzo dell'ossigeno: come p. e. nella steatite $Si_4Mg_3H_2O_{12}$

```
•--Si--O--Si--O--Si--O--Si--O--•
   ¦ ¦    ¦ ¦   ¦ ¦    ¦ ¦
   O O    O O   O O    O O
   ¦ ¦    ¦ ¦   ¦ ¦    ¦ ¦
   Mg     Mg    Mg     Mg
```

In molti casi le formole possono essere rappresentate in varii modi così p. e. quella data superiormente della batrachite può rappresentarsi anche come

```
      O        O
     / \      / \
   Mg   Mg  Ca   Ca
   ¦    ¦   ¦    ¦
   O    O   O    O
    \  /     \  /
•---Si---O---Si---O---•
```

alla quale cosa autorizza il confronto coll'ossicloruro Mg_2OCl_2 artificialmente preparato

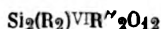
```
     O
    / \
  Mg   Mg
  ¦    ¦
  Cl   Cl ;
```

ovvero anche come

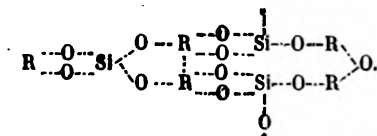
```
  Mg               Ca
  ¦ ¦              ¦ ¦
  O O              O O
  ¦ ¦              ¦ ¦
•--Si--O--Mg--O---Si--O--Ca--O--•; ecc. ecc.
```

Non è indifferente quale ordine si dia agli atomi nelle formole, ma a tale scopo si debbono avere in considerazione i momenti genetici, certe chimiche probabilità, i differenti valori delle singole parti, forse anche la simmetria, la semplicità e la solidità dell'espressione grafica.

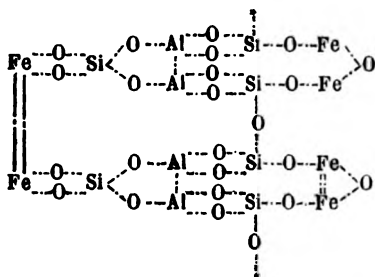
Almeno la quistione viene semplificata collo ammettere i radicali combinati, già denotati in altri silicati, come forse meglio risulta dalle seguenti osservazioni della costituzione della famiglia del granato.

La significazione granato si estende anzitutto ad una serie di specie isomorfe, che corrispondono alla formola elementare generale

$$Si_2(R_2)^{VI}R''_2O_{12}$$

e per conseguenza al silicato SiR''_2O_4 (olivina) ove $(R_2)^{VI}=Al_2,Fe_2,Cr_2$, forse anche Mn_2; e R''_2=Fe, Ca, Mg, Mn e Cr.

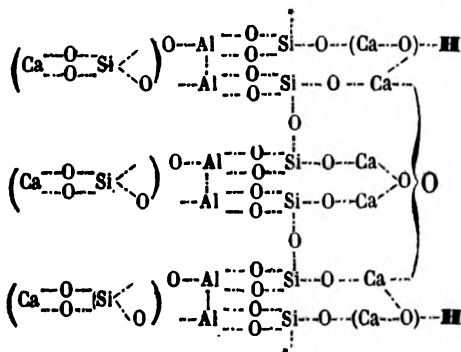
I cambiamenti geologici dei granati, dai quali deriva una ineguale stabilità delle singole parti del composto si rappresentano benissimo collo schema (metà).

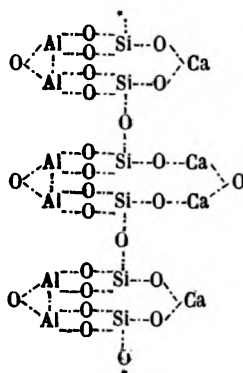
```
                            |
   --O--      O -- R --O--Si--O--R
R        Si<       :  --O--          >O.
   --O--      O -- R --O--Si--O--R
                      --O--  |
                             O
```

il quale si può designare come il radicale dei granati. Per un caso speciale p. e. per l'almandina è il medesimo (completo).

```
                              |
   --O--       O --Al --O--Si--O--Fe
Fe        Si<       :  --O--          >O
||  --O--      O --Al --O--Si--O--Fe
||                     --O--  |
||                            O
||                            |
||  --O--      O --Al --O--Si--O--Fe
Fe        Si<       :  --O--          >O
    --O--      O --Al --O--Si--O--Fe
                       --O--  |
                              O
                              :
```

In modo analogo sono a costruirsi tutti i granati isomorfi.

Il significato delle singole parti e la posizione delle medesime nelle formole si deduce anzitutto dalle pseudomorfosi dell'epidoto dal granato.

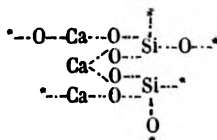
Gli epidoti secondo le recenti ricerche di E. Ludwig constano di due composti isomorfi, cioè $Si_6Al_6Ca_4H_2O_{24}$ (alluminio epidoto) e $Si_6Fe_6Ca_4H_2O_{26}$ (ferroepidoto), i quali fra loro si comportano come il grossularia $Si_6Al_4Ca_6O_{24}$ all'allocroite $Si_6Fe_4Ca_6O_{24}$. Infatti da 3 mezze molecole di grossularia $=3(Si_3Al_2Ca_3O_{12})$ si ha, togliendo $3(SiCaO_3)$ e $2(CaO)$, ed aggiungendo H_2O, *una* molecola di alluminioepidoto puro $Si_6Al_6Ca_4H_2O_{26}$; come si rende chiaro dal seguente schema, ove le parti che escono sono fra parentesi e quelle che entrano sono segnate con lettere più marcate:

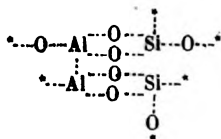
```
                                   :
  ( Ca --O-- Si <   ) O--Al --O--Si--O--(Ca--O)--H
       --O--      O      :  --O--
                    --Al --O--Si -- O -- Ca--
                           --O--  |            \
                                  O             |
                                  |             |
  ( Ca --O-- Si <   ) O--Al --O--Si--O--Ca      |
       --O--      O      :  --O--         >O    | O
                    --Al --O--Si--O--Ca         |
                           --O--  |             |
                                  O             |
                                  |            /
  ( Ca --O-- Si <   ) O--Al --O--Si--O -- Ca--
       --O--      O      |  --O--
                    --Al --O--Si--O--(Ca--O)--H
                           --O--  :
```

Per un epidoto anidro $Si_6Al_6Ca_4O_{25}$ lo schema sarebbe:

```
              :
      ,Al---O---Si---O\
   O<   !  ---O---      >Ca
      `Al---O---Si---O/
         ---O---  :
                  O
                  :
      ,Al---O---Si---O---Ca\
   O<   !  ---O---           >O
      `Al---O---Si---O---Ca/
         ---O---  :
                  O
                  :
      ,Al---O---Si---O\
   O<   !  ---O---      >Ca
      `Al---O---Si---O/
         ---O---  :
                  O
                  .
```

ove entrambi i membri estremi rappresentano l'anortite, mentre il gruppo atomico di mezzo rappresenta un radicale speciale allo epidoto, indicato però nell' Euclasia in molte tormaline.

Togliendo un altro CaO (dal paio di mezzo); dall' epidoto può venire la scapolite $Si_6Al_6Ca_3O_{24}$ (Blum. Pseudom. I Nachtr. p. 62) il cui schema quindi è composto da 3 gruppi del primo modo. Ma si è anche osservato il cammino inverso, la pseudomorfosi cioè dell'epidoto dalla scapolite per acquisto di CaO.

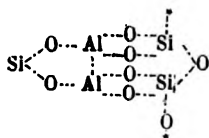
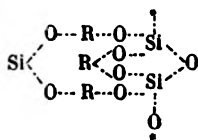
I rapporti fra il granato e l'idrocrasia $Si_{15}Al_8Ca_{18}O_{16}$ sono meno chiari. Sono bensì date pseudomorfosi di scapolite e di granato dall'idocrasia (Blum. II Nachtr. p. 46,l.c.), solo però senza sufficiente sicurezza. Il sottostante abbozzo di una formola di costituzione si comprende pienamente nella formola del granato se si fa il gruppo atomico $Si_2Ca_3O_7$:

```
                         :
  •---O---Ca---O---Si---O---•
          ,O---
      Ca<
          `O---Si---•
  •---Ca---O---   :
                  O
                  .
```

isomorfo col gruppo $Si_2Al_2O_7$

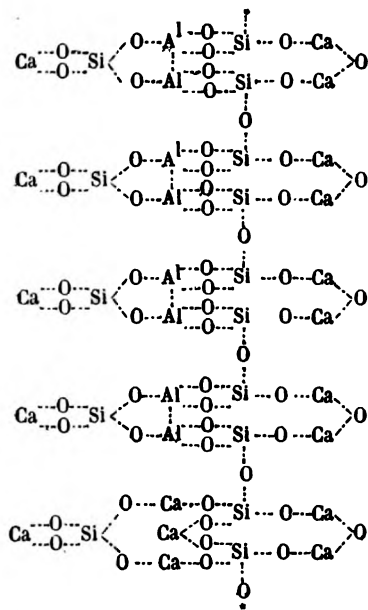
```
                         :
  •---O---Al---O---Si---O---•
           :---O---
  •---Al---O---Si---•
        ---O---   :
                  O
                  .
```

per la qual cosa sembra assolutamente parlare l' analogia col berillo, ove i radicali isomorfi $Si_3Al_2O_9$

```
                        :
     ,O---Al---O---Si\
  Si<      :---O---    >O
     `O---Al---O---Si/
           ---O---  :
                    O
                    .
```

e $Si_3R''_3O_9$

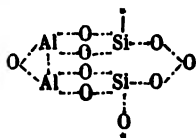
```
              O
      O--R--O--Si
Si<      R<O--   >O
      O--R--O--Si
              O
```

con R''=Ba, Mg, Ca e (CS_2) sono a cercarsi. Anche nell' elvino (v. più sotto) è indicato lo stesso radicale.

Quindi l'idocrasia sarebbe

```
                      O
       O      O--Al--O--Si--O--Ca
Ca<     >Si<       --O--          >O
       O      O--Al--O--Si--O--Ca
                    --O--
                      O
       O      O--Al--O--Si--O--Ca
Ca<     >Si<       --O--          >O
       O      O--Al--O--Si--O--Ca
                    --O--
                      O
       O      O--Al--O--Si--O--Ca
Ca<     >Si<       --O--          >O
       O      O--Al--O--Si  O--Ca
                    --O--
                      O
       O      O--Al--O--Si--O--Ca
Ca<     >Si<       --O--          >O
       O      O--Al--O--Si--O--Ca
                    --O--
                      O
       O      O--Ca--O--Si--O--Ca
Ca<     >Si<    Ca<O--            >O
       O      O--Ca--O--Si--O--Ca
                      O
```

cioè 4 gruppi atomici della forma del **granato col gruppo atomico isomorfo $Si_3Ca_6O_{12}$.**
L'entrare di Fe_2O_3, Fe_2O_2 e Mg nell'idocrasia è spiegabile dall'isomorfismo di differenti granato-radicali.

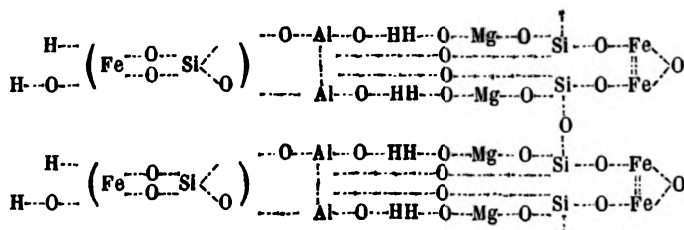
L'epidoto e la scapolite servono a **congiungere il gruppo del granato a quello del feldspato. Pseudomorfosi di feldspato dalla scapolite non sono rare, quelle dell'epidoto dal feldspato frequenti.**

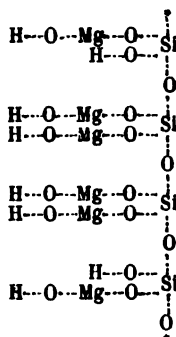
Tre radicali di anortite, cioè tre **gruppi atomici della formola $Si_2Al_2CaO_8$.**

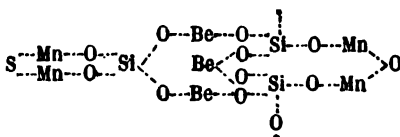
```
           O
    Al--O--Si--O
O<    --O--      >O
    Al--O--Si--O
           O
```

= $Si_6Al_6Ca_3O_{24}$ danno, togliendo CaO_2H_2, alluminioepidoto 3 semplici ortoclasii =3($Si_6Al_2K_2O_{16}$) per separazione di $12SiO_2$, scambio di $3K_2O$ con 3CaO ed aggiunta di CaO_2H_2 danno epidoto. Analogamente si ha coll'albite ecc. ecc. ecc.

Anche la zoizite $Si_9Al_8Ca_6O_{36}$ e la meionite isomera e la sarcolite isomera colla grossularia, la melitite e la mizzonite appartengono alla medesima serie e si lasciano derivare dai radicali del granato e dell'epidoto.

Inoltre si ha la pseudomorfosi della clorite $2(Si_3Al_2Mg_2Fe_2H_6O_{14})$ dall' almandino. Questo cambiamento può essere esposto nel seguente modo, conservando il modo di simboleggiare come sopra:

```
                                    --O--Al--O--HH--O--Mg--O--Si--O--Fe
 H--     (Fe--O--Si<   )              |  ----------------O---------      >O
 H--O--      --O--    O               |  ----------------O---------
                                    --- Al--O--HH--O--Mg--O--Si--O--Fe
                                                              O
                                    --O--Al--O--HH--O--Mg--O--Si--O--Fe
 H--     (Fe--O--Si<   )              |  ----------------O---------      >O
 H--O--      --O--    O               |  ----------------O---------
                                    --- Al--O--HH--O--Mg--O--Si--O--Fe
```

cioè una molecola di almandino dà clorite perdendo $2(SiFeO_3)$ ed acquistando $4(MgH_2O_2)$ e $2H_2O$. Questa pseudomorfosi osservata anche nell'idocrasia sembra essere una *tappa* nella serpentinizzazione del granato con soluzioni magnesiache (Zirkel, Petrogr. I, 330). Il passaggio della clorite nel serpentino $Si_4Mg_6H_8O_{18}$ avviene per separazione di $2(Al_2H_2O_4)$, $2(Fe_2O_2)$ ed aggiunta di 2MgO. Il cammino guida allo schema del serpentino il quale può essere ottenuto in modo analogo dall' olivina $Si_4Mg_8O_{16}$ per distacco di 2MgO ed aggiunta di $4(H_2O)$.

```
H--O--Mg--O--Si
        H--O--
             O
H--O--Mg--O--Si
H--O--Mg--O--
             O
H--O--Mg--O--Si
H--O--Mg--O--
             O
        H--O--Si
H--O--Mg--O--
             O
```

L'elvino $Si_3Be'''_3Mn''_4O_{12}S$ sembra essere molto vicina ai puri granati e quindi gli può convenire lo schema:

```
                       O--Be--O--Si--O--Mn
S--Mn--O--Si<      Be<  O--            >O
 --Mn--O--             O--Si--O--Mn
                       O--Be--O--
                                 O
```

la di cui analogia con quella del granato viene stabilita colle isomorfie superiormente date (vedi idocrasia) dei gruppi atomici $Si_3Be_3O_7$ col radicale $Si_3Al_2O_7$.

Anche l'allanite (ed ortite) che sembra essere isomorfa coll'epidoto è da ascriversi al gruppo granato. Almeno la sua formola elementare $Si_3Al_2(Ca,Ce,La,Fe'')_3$ corrisponde a quella del granato, soltanto la sicurezza della medesima non è abbastanza grande per non rendere necessarie nuove analisi del minerale.

W. Geriainow e A. Butlerow — *Sulle polioleine e sul cambiamento dell'etilene in alcool etilico*, p. 146.

Gli A. per quante ricerche abbiano fatto non hanno potuto ottenere un polimero dell'etilene. Invece facendo assorbire C_2H_4 da H_2SO_4, e distillando il liquido acido dopo conveniente aggiunta di acqua e trattamento del distillato con KOH ottennero grande quantità di C_2H_5OH.

J. Kachler — *Studii sui composti derivati dal gruppo della canfora*. (quarta comunicazione), p. 168.

I. *Acido pimelinico* $C_7H_{12}O_4$. L' A. ha preparato quest' acido col metodo di Hlasiwetz e Grabowski, decomponendo l'acido canforico con potassa caustica fusa: saturando con H_2SO_4 diluito, lasciando riposare per lungo tempo, filtrando, trattando con etere, e distillando il residuo, privo d' etere; con molt'acqua onde liberarlo dagli acidi grassi volatili. Il residuo della distillazione saturato con H_3N, si trattta con cloruro di calcio, si fa bollire, con che precipita il sale calcico cristallizzato dell'acido, che si lava e si decompone a caldo con H_2SO_4 diluito, si filtra, si decolora sul carbone e si tratta varie volte con etere onde avere l'acido. L'A. ha potuto ottenerlo ben cristallizzato, e ne fece determinare la forma cristallina, la quale appartiene al sistema triclino.

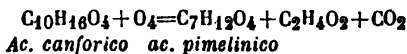
Quest'acido fonde a 114° C, ha gusto quasi come d'acido tartarico: è assai solubile in acqua, alcool ed etere. L'A. ha fatto i sali di H_3N, Na, Ca, Mg, Cu, Ag e l'etere etilico. L'acido avendo la formola $C_7H_{12}O_4$, i sali hanno la formola $C_7H_{10}R'_2O_4$ ovvero $C_7H_{10}R''O_4$ (a secondo che R è un metallo mono- o bi-valente).

Anidride dell'acido pimelinico $C_7H_{10}O_3$. Si ottiene, distillando l' idrato, quale un olio denso incoloro, che bolle fra 245°-250°. Bollita con alcali diluiti ridona l'idrato.

Cloruro dell'acido pimelinico. Trattando l'anidride con PCl_5 si ha una viva reazione con sviluppo d'HCl, formazione di $POCl_3$ o del cloruro dell'acido, il quale bolle a 210°, decomponendosi in parte e lasciando quindi un residuo di carbone. L'analisi quantunque non assolutamente soddisfacente, conduce alla formola $C_7H_{10}Cl_2O_2$.

Nessun risultato si ottiene nella ricerca di avere un'ossiacido dell'acido pimelinico, trattando questo con bromo e decomponendo con alcali. Non si riesce ad ottenere un prodotto bromato dell'acido.

L'A. crede che gli acidi grassi (ac. butirrico e valerianico? Hlasiwetz e Grabowski) che si hanno nella formazione dell'acido pimelinico dall'acido canforico si debbono considerare come prodotti secondarii, così ad esempio

$$\underset{\text{Ac. canforico}}{C_{10}H_{16}O_4} + O_4 = \underset{\text{ac. pimelinico}}{C_7H_{12}O_4} + C_2H_4O_2 + CO_2$$

L'A. dà una tabella che comprende la letteratura dell'acido pimelinico, e da essa si vede a colpo d'occhio che l'acido pimelinico ottenuto dall' acido canforico non è affatto identico colle altre sostanze sino ad ora ottenute aventi la formola $C_7H_{12}O_4$.

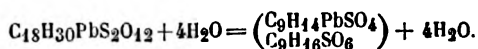
II. *Acido solfocanfilico* (ac. solfocanforico). Interessante in quantochè il cammino secondo il quale si forma si scosta da quello pel quale in generale si formano i solfoacidi; poichè l'acido canforico non solo cambia H contro SO_3H, ma perde contemporaneamente CO cosa del resto già osservata da Strecker per l'acido lattico passando ad acido metionico come dall'equazione:

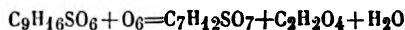
$$C_3H_6O_3 + 2SO_3 = CH_4S_2O_6 + 2CO + H_2O$$

L'A. ha preparato dell'acido solfocanfilico col metodo di Walter, sperando di trarre da questo corpo ulteriori schiarimenti sulla costituzione dell'acido canforico: se non che si scostò dal metodo di Walter in questo, che a reazione completa, agitò la miscela acida con etere, il quale si colorò in giallo, e da cui si ebbe una massa cristallina, che era una miscela di acido canforico e di una sostanza molto più solubile di esso, che fonde a 113°, ma che però ha la stessa composizione centesimale cioè $C_{10}H_{16}O_4$ e il suo modo di comportarsi va d'accordo con quello che caratterizza l'acido *mesocanforico* di Wreden, e quello ottenuto da Jungfleisch, scaldando a 170°-180° l'acido canforico destrogiro con acqua.

Il liquido acido da cui l'etere estrasse quest'acido canforico fu saturato con CO_3Pb, decomposto con H_2S, ed evaporato. Si ottenne così una sostanza cristallina che disseccata nel vuoto ha la composizione $C_9H_{16}SO_6$: e disseccata all'aria è $C_9H_{16}SO_6+2H_2O$.

Solfocanfilato piombico. Walter ottenne il sale neutro $C_9H_{14}PbSO_6$. L'A. decomponendo solo incompletamente una soluzione di questo sale neutro con H_2S ottenne un corpo di formola:

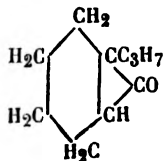
$$C_{18}H_{30}PbS_2O_{12}+4H_2O=\begin{pmatrix}C_9H_{14}PbSO_6\\ C_9H_{16}SO_6\end{pmatrix}+4H_2O.$$

Acido solfocanfilico ed HNO_3. Questi due corpi entrano fra loro in reazione dietro leggero riscaldamento, e da ultimo si ottiene un composto cristallino, facilmente solubile nell'acqua fredda, di sapore acido, e che ha reazione e composizione di un nuovo acido che sembra $C_7H_{12}SO_7$, che corrisponderebbe alla formola dell'acido solfopimelinico, e quindi si scriverebbe;

$$C_9H_{16}SO_6+O_6=C_7H_{12}SO_7+C_2H_2O_4+H_2O$$

L'A. cercò di studiare quale sia la posizione di SO_3H nell' acido solfocanfilico, ma non riescì ad ottenere risultati soddisfacenti.

Scaldando il solfocanfilato potassico con potassa (1 : 2) finchè incomincia a svilupparsi H, trattando con acqua, saturando con H_2SO_4 diluito, si sviluppa molto SO_2, e dal liquido si separa una massa resinosa bruna, la quale trattata con etere, filtrata, ridistillata cristallizza dall'alcool in bellissimi cristalli rombici, insolubili nell' acqua fredda e pochissimo solubili nella calda; facilmente solubile nelle soluzioni alcaline, ed è riprecipitata dagli acidi: fonde a 148°, e disseccata a 100° ha per formola $C_9H_{12}O_2$. L'A. non ha dati sufficienti per caratterizzarla esattamente. Sembra che non sia nè un acido, nè un alcole. Essa deriva dall' acido solfocanfilico nel modo seguente:

$$C_9H_{16}SO_6=C_9H_{12}O_2+H_2SO_3+H_2O.$$

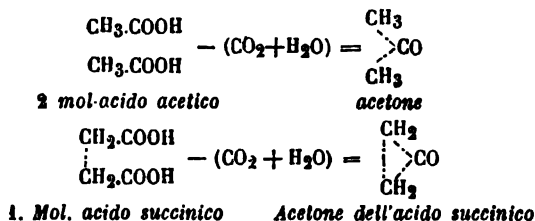
III. *Teoria* — Canfora. L'A. conferma per la canfora la formola che gli diede già altra volta, cioè una formola chetonica:

```
           CH2
          /   \
     H2C /     \ CC3H7
        |       | \
        |       |  >CO
        |       | /
     H2C \     / CH
          \   /
           H2C
```

in quanto che egli si fonda sul parallelismo delle reazioni che si ossserva fra la canfora e l'acetone: però fa rimarcare come la canfora debba considerarsi un acetone che ha le sue particolarità; e quindi nessuna meraviglia se non si combina col bisolfito sodico, nè coll' H_3N, nè con HCN e HCl per dare composti corrispondenti sia all'acetonina, sia all' acido acetonico. E questo servirebbe anzi a distinguere gli acetoni degli acidi bibasici e di quelli che si ottengono dalla distillazionene di miscele di sali calcici di acidi monobasici grassi. La teoria inoltre insegna che gli acetoni degli acidi bibasici hanno una struttura così detta ad anello, mentre quelli degli acidi monobasici hanno una struttura a catena come si scorge dalle equazioni che esprimono la loro formazione

$$\begin{matrix} CH_3.COOH \\ CH_3.COOH \end{matrix} - (CO_2 + H_2O) = \begin{matrix} CH_3 \\ \quad >CO \\ CH_3 \end{matrix}$$

2 mol·acido acetico — *acetone*

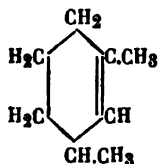
$$\begin{matrix} CH_2.COOH \\ \vdots \\ CH_2.COOH \end{matrix} - (CO_2 + H_2O) = \begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \quad >CO \\ CH_2 \end{matrix}$$

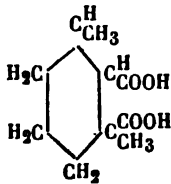
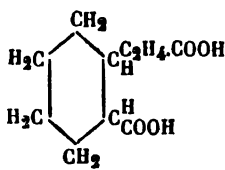
1. Mol. acido succinico — *Acetone dell'acido succinico*

Weyl, il quale accetta questa formola di struttura per la canfora ha trovato che trattando questo corpo con HI, esso si decompone in CO e in C_9H_{16} (punto d'ebollizione 135° a 140°). Riguardo poi alla presenza di C_3H_7 come propile normale ricorda l'autore quanto ha sviluppato Meyer a tale proposito.

Inoltre si ha che il borneol sta alla canfora nello stesso rapporto come l' alcole pseudopropilico all'acetone; e l'acido canfolico si può considerare come l'acido monocarbonico di un propilexilene.

In quanto all'acido canforico accenna come tutte le numerosissime ricerche abbiano condotto alla formola $C_8H_{14}{}^{COOH}_{COOH}$; ma mostra però come le opinioni dei chimici sulla struttura di C_8H_{14} e quindi dell'acido siano assai differenti.

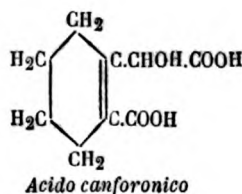
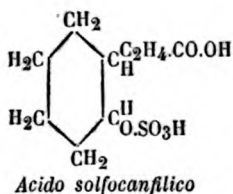
Confuta cioè le formole di costituzione date per C_8H_{14} e si ferma principalmente su quella di Wreden

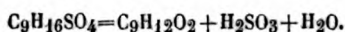
$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & C.CH_3 \\ H_2C & & CH \\ & CH.CH_3 & \end{matrix}$$

che lo considera come uno dei tetraidrodimetilbenzoli isomeri, poichè ottenne da esso un trinitrocomposto, che egli ritiene identico col trinitroisoxilole, e quindi ritiene come assoluto che l' acido canforico sia acido tetraidroisoxilolbicarbonico. E soggiunge come la formola di Wreden presenti grande analogia con quella data da lui dell'acido canforico: solo coi dati che si hanno non si può decidere quale fra i varii isomeri possibili si debba scegliere. L'A. però sceglie uno dei medesimi per confrontarlo col suo

$$\begin{matrix} & C^{H}_{CH_3} & \\ H_2C & & C^{H}_{COOH} \\ H_2C & & C^{COOH}_{CH_3} \\ & CH_2 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & C^{C_2H_4.COOH}_{H} \\ H_2C & & C^{H}_{COOH} \\ & CH_2 & \end{matrix}$$

Secondo Wreden — *Kachler*

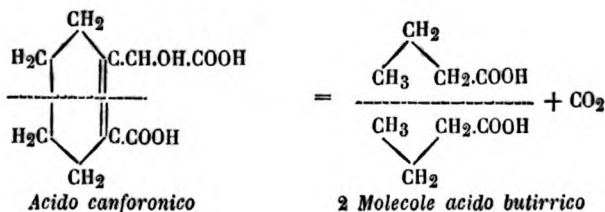
Con questa formola di Kachler si spiega pure bene la costituzione degli acidi sulfocanfilico e canforonico e così

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
H_2C & & C^{C_2H_4.CO.OH}_{H} \\
H_2C & & C^{H}_{O.SO_3H} \\
 & CH_2 &
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
H_2C & & C.CHOH.COOH \\
H_2C & & C.COOH \\
 & CH_2 &
\end{array}
$$

Acido solfocanfilico — *Acido canforonico*

E si vede chiaramente che l' acido solfocanfilico colla potassa non può dare un ossiacido: ma l'ossigeno della potassa che diviene disponibile forma acqua:

$$C_9H_{16}SO_4 = C_9H_{12}O_2 + H_2SO_3 + H_2O.$$

L'acido canforonico è triatomico e bibasico, e dà col Br dapprima un prodotto di addizione, da cui per trattamento con H_2O si ha l' acido ossicanforonico della stessa atomicità e basicità. Fondendo l'acido canforonico con potassa esso si divide in acido butirrico ed in CO_2 secondo lo schema:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
H_2C & & C.CH.OH.COOH \\
\hline
H_2C & & C.COOH \\
 & CH_2 &
\end{array}
=
\begin{array}{cc}
 CH_2 & \\
CH_3 & CH_2.COOH \\
\hline
CH_3 & CH_2.COOH \\
 CH_2 &
\end{array}
+ CO_2
$$

Acido canforonico — *2 Molecole acido butirrico*

L'A. Si riserva di studiare più attentamente la decomposizione del canforato potassico per il calore.

Da tutto quanto si è esposto si deve arrivare alla conclusione che la *canfora* in ultimo è l'*acetone* di un acido propilexilenbicarbonico. Questo acido per decomposizione del suo sale calcico col calore dovrebbe dare direttamente la canfora

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
H_2C & & C^{C_3H_7}_{COOH} \\
HC_2 & & C^{COOH}_{H} \\
 & CH_2 &
\end{array}
=
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
H_2C & & C^{C_3H_7} \\
 & & \quad >CO \\
H_2C & & C_H \\
 & CH_2 &
\end{array}
+ \begin{array}{c} CO_2 \\ H_2O \end{array}
$$

Acido propilexilenbicarbonico

F. Flavitsky — *Sugli amileni isomeri dall' alcool amilico di fermentazione*, p. 206.

A. von Dorp — *Sintesi dell'antracene e del dimetilantracene*, p. 207.

Limpricht riscaldando del cloruro di benzile con acqua a 190° ha ottenuto un idrocarburo $C_{14}H_{14}$ e l'antracene $4C_7H_7Cl=4HCl+C_{14}H_{10}+C_{14}H_{14}$.

Se la reazione del cloruro di xilile C_8H_9Cl procede analogamente, vicino ad un idrocarburo $C_{16}H_{18}$ si dovrebbe ottenere il dimetilantracene.

L'A. poi mette molto interesse in questa reazione, poichè egli e Liebermann hanno ottenuto dalla ruficorcina, un derivato della materia colorante della cocciniglia, un idrocarburo il quale presentando rapporti non dubbii coll'antracene, dubitavano fosse dimetilantracene. Questo idrocarburo però ed il corpo $C_{16}H_{14}$, ottenuto scaldando il cloruro di xilile con acqua non sono identici.

La quantità di dimetilantracene che si può ottenere dal cloruro di xilile è assai piccola. L'A. ha osservato che un olio che si forma nella reazione e che bolle più basso del dimetilantracene, al calor rosso si decompone svolgendo H, e dando lo stesso dimetilantracene che si ottiene dal cloruro di xilile. Quindi pensò che quest'olio sia analogo all'idrocarburo $C_{14}H_{14}$ ottenuto dal Limpricht, e che quest'ultimo al calor rosso dovesse dare antracene e sviluppare H. Di più per la formazione all'ossidazione dell'acido benzoilbenzoico $C_{14}H_{10}O_3$, ne viene che $C_{14}H_{14}$ debba essere benziltoluole il quale fu fatto conoscere da Zincke: e questo fu provato scaldando al rosso il benziltoluole di Zincke, nella quale prova si ottenne antracene puro.

Modo di comportarsi del cloruro di xilile a 210°. Per preparare il cloruro di xilile $C_6H_4{}^{CH_2Cl}_{CH_3}$ si fa passare cloro secco alla superficie del xilole bollente, e il prodotto ottenuto si distilla frazionatamente. Il prodotto 190 200° consta per lo più del sudetto cloruro, il quale viene scaldato col doppio del suo volume d'acqua in tubi chiusi da 210° a 220° per 12 ore. Dopo raffreddamento nei tubi non v' ha pressione e il cloruro di xilile incoloro si è cambiato in un olio bruno, denso, d' odore aromatico, che é l' aldeide toluilica $C_6H_4{}^{CH_3}_{CHO}$ che si forma per azione dell' acqua su $C_6H_4{}^{CH_3}_{CHCl_2}$. L'olio separato dall'acqua fu distillato frazionatamente. Sino a 300° distilla poco, ma poscia incomincia a distillare un olio giallo, mentre la temperatura aumenta continuamente per modo che si deve allontanare il termometro. Dopo l'olio distilla una massa gialla semisolida che contiene il dimetilantracene e da ultimo passano prodotti catramosi. Molto carbone resta come residuo nella storta.

Il miglior mezzo per ottenere il dimetilantracene puro consiste nel comprimerlo ripetutamente, sublimarlo in una atmosfera di CO_2 e cristallizzarlo dall' acido acetico. Il dimetilantracene per le sue proprietà esterne e per la sua solubilità è molto simile all'antracene: esso forma grandi squame splendenti, cui sta ostinatamente aderente un color giallognolo. Il punto di fusione varia alquanto nei prodotti di varie preparazioni: esso sembra fondere circa a 200°. L'A. non ha potuto ottenere un composto coll'acido picrico.

Ossidando coll' acido cromico il dimetilantracene sciolto nell' acido acetico si ottengono due corpi: uno facilmente solubile in acido acetico, che fonde a 153° e sublima in isquame sottili: all' analisi dà numeri che accordano ad un dipresso con quelli del dimetilantrachinone. L'altro corpo è difficilmente solubile in acido acetico, ha punto di fusione più elevato e sublima in aghi gialli. L' A. non ha potuto ottenere una materia colorante corrispondente all'alizarina.

L'olio che passa prima del dimetilantracene non si è potuto rettificare: lasciato in riposo dà cristalli di dimetilantracene. A quest' olio corrisponderebbe la formola $C_{16}H_{18}$, che al rosso si decompone svolgendo H e dando dimetilantracene il quale

però non è così distintamente caratterizzato da poter fondare i fatti colla massima sicurezza.

Dibromodimetilantracene. Se si scioglie $C_{16}H_{14}$ in CS_2 e per una molecola di esso vi si versano 2 mol. di Br sciolto in CS_2, allora, dopo svaporato CS_2 si ha una massa gialla cristallina, facilmente solubile nella benzina, toluole, etere ed alcool assoluto, alquanto meno nello spirito. Questo prodotto che è dibromodimetilantracene si ottiene meglio cristallizzandolo dall' acido acetico bollente. Fonde a 154°; facendo passare questo prodotto sulla calce si ha il dimetilantracene.

Modo di comportarsi del cloruro di benzile coll'acqua a 200°.

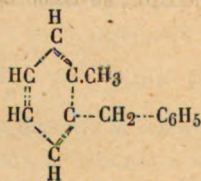
L'A. ha ripetuto l'esperienza di Limpricht, ed ha fatto passare l'idrocarburo $C_{14}H_{14}$ per un tubo scaldato al rosso, ed ha ottenuto sviluppo d'H ed antracene che lo riconobbe come tale dal punto di fusione e dal composto coll'acido picrico. Ossidando $C_{14}H_{14}$ con $K_2Cr_2O_7$ ed H_2SO_4 diluito ha ottenuto un acido che fonde a 193° e che corrisponde per le sue proprietà all'acido benzoilbenzoico di Zincke, solo che questo si separa dall'acqua calda in aghi, quello di Zincke invece in isquame e fonderebbe a 194°.

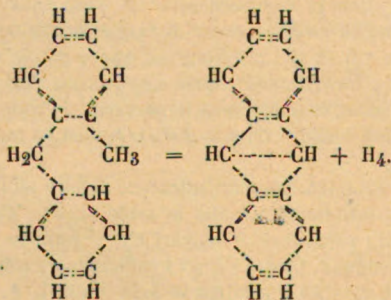
Con ciò l'A. crede di aver dimostrato che l' idrocarburo liquido $C_{14}H_{14}$ di Limpricht sia benziltoluole: e di più d'aver trovato l' interessante proprietà del benziltoluole di dare facilmente antracene. Infatti egli ottenne il medesimo risultato anche col benziltoluole preparato col metodo di Zincke.

Modo di comportarsi del benziltoluole al calor rosso. È rimarchevole la grande facilità colla quale questo composto dà antracene : non solo, ma in questa reazione non si ha alcun altro prodotto in quantità ragguardevole.

L'olio che passa unitamente all'antracene non è che benziltoluole il quale dà nuovo antracene secondo l'equazione $C_{14}H_{14}=C_{14}H_{10}+H_4$.

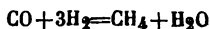
Questa sintesi dell' antracene è di interesse in quantochè serve alla spiegazione della struttura dell' antracene medesima. Infatti dando al benziltoluole la struttura seguente:

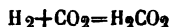
```
          H
          C
        /   \
     HC       C.CH3
     ||       |
     HC       C---CH2---C6H5
        \   /
          C
          H
```

cioè che sia un 1,2 derivato del benzole e allora si ha :

```
      H  H                     H  H
      C==C                     C==C
     /    \                   /    \
  HC        CH             HC        CH
     \    /                   \    /
      C--C                     C==C
     /    \                   /    \
 H2C        CH3     =      HC---------CH   +  H4.
     \                        \    /
      C--CH                    C==C
     /    \                   /    \
  HC        CH             HC        CH
     \    /                   \    /
      C==C                     C==C
      H  H                     H  H
```

C. Liebermann e Aug. Dittler — *Sulla pentabromoresorcina e pentabromorcina*, p. 252. (Vedi Gazz. Chim. vol. III, p. 73).

B. C. Brodie — *Sovra una sintesi del metane e dell'acido formico e la decomposizione elettrica dell'ossido di carbonio*, p. 270.

Sottoponendo all'azione della elettricità una miscela di CO e di H nel tubo ad induzione, CO è in parte ridotta a CH_4 secondo l'equazione:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

Mettendo invece una miscela di CO_2 e di H si ha la sintesi dell'acido formico secondo l'equazione:

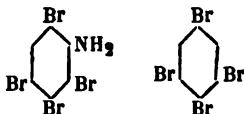
$$H_2 + CO_2 = H_2CO_2$$

CO puro e secco nel tubo ad induzione è decomposto dall'elettricità dietro una lenta e continuata contrazione, che in queste ricerche era di 5cc. per ora. Si forma CO_2, e contemporaneamente un composto solido che si depone come una pellicola rosso bruna trasparente sulle pareti del tubo. È solubilissimo nell'acqua ed ha reazione acidissima. Il corpo disseccato, prima che venga in contatto coll'acqua è un ossido di carbonio. Esso non potè sempre ottenersi della stessa composizione, però i prodotti che si ottennero nelle ripetute ricerche sembrano appartenere senza eccezione ad una e medesima serie di composti. L'A. crede che questa serie sia *una serie omologa di ossido di carbonio*, di cui il primo membro sarebbe lo stesso atomo di carbonio, mentre i termini successivi della serie differirebbero l'uno dall'altro per CO (peso 28) precisamente come in una serie omologa di idrocarburi i termini differiscono per CH_2 (peso 14). È riescito all'A. di stabilire l'esistenza almeno di due di questi composti: essi sono gli ossidi di carbonio C_4O_3 e C_5O_4, membri vicini di una serie omologa di ossidi di carbonio, la quale trova nel sistema degli idrocarburi il suo corrispondente nella serie omologa, di cui il primo membro è lo stesso atomo di carbonio, il secondo l'acetilene C_2H_2; all'ossido C_4O_3 corrisponde in questa serie di idrocarburi il crotonilene C_4H_6, all'ossido C_5O_4 il valerilene C_5H_8.

D. Gibertini.

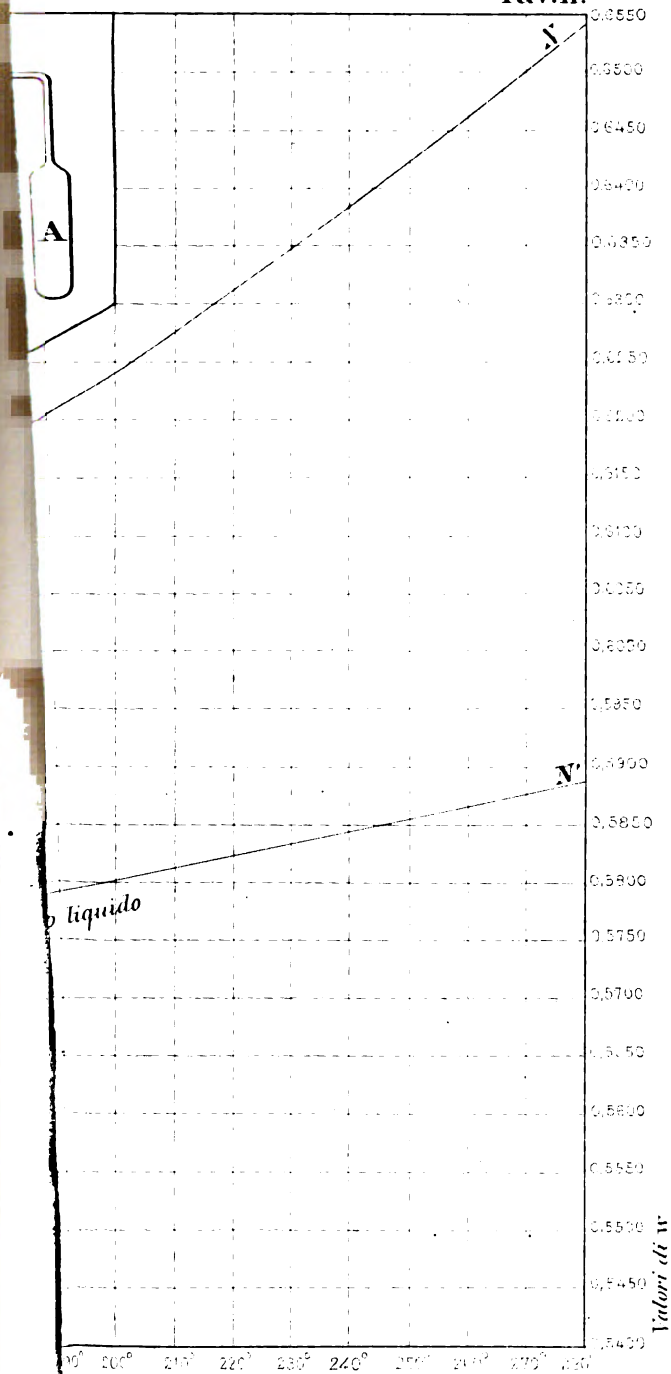
ERRATA-CORRIGE

Pag. 305 nota Al numero (316?) aggiunasi: 358, 426, e 427.
» 306 riga 23ª Invece di solamante leggasi: solamente.
» 307 » 21ª » Cosi » » così.
» 308 nota Dopo il 2° schema aggiungansi le parole: In tal ultimo caso (cioè che sia ammessa l'ipotesi dei due piani) dipende evidentemente soltanto dalla distanza dei due piani, se il posto 1 sia realmente più distante dal posto 3, o se all' incontro gli stia più vicino di quanto è distante dai posti 2 e 4.
» 311 nota 2ª Invece di ecomiche leggasi: economiche.
» 312 Il primo schema della 3ª colonna deve essere corretto così:

» 313 riga 10ª Invece di bibromurata leggasi: tribromurata.
» 320 » 4ª » occosione » occasione.
» 328 La costituzione della tetrabromoanilina descritta s'esprime col 1° dei due seguenti schemi:

Br NH$_2$ Br Br Br   Br Br Br Br

mentre il 2° indica la struttura della tetrabromobenzina corrispondente, descritta a p. 329.
» 329 » 13ª Invece di Esperienza leggasi: Esperienze.
» 330 » 4ª dal sotto in su. Invece di 1,2,5 leggasi 1,2,4.
» 332 tabel., 1ª colonna, riga 9ª. Invece di probabimente leggasi: probabilmente.
» riga 2ª dal sotto in su. Invece di incominiciato leggasi: incominciato.
» 333 » 14ª Invece di 54°,6 leggasi 56°,4.
» 335 » 21ª » barinella leggasi: bacinella.
» » » 25ª » corrente leggasi: le correnti.
» 336 » 14ª dal sotto in su. Invece di 82°, leggasi: 82°,6.
» 338 tabel., 2ª colonna. A fianco dell' orto derivato aggiungasi il suo punto di fusione di 89°,3.
» » » 1ª » riga 2. Invece di risulante leggasi: risultante.
» 342 penultima riga. Dalla parola: « Del » nella penultima riga sino al « a 19,6» inclusive della 1ª riga p. 343 si ometta.
» 344 riga 1ª Invece di il libertà leggasi: in libertà.
» » » 22ª » anindride » anidride.
» » nota riga ultima. Invece di Giornali leggasi: Giornale.
» 345 riga 8ª Invece di distiguibile leggasi: distinguibile.
» 346 tabel., colonna 3ª, riga 2ª. Invece di 216°,4 leggasi: 219°,4.
» » » 4ª » 778,74 » 758,74.
» 351 riga 3ª Invece di ottenuta leggasi: ottenute.
» 353 » 3ª » acquao » acqua.
» » » 4ª » acque » acqueo.
» 356 nota, riga 1ª. Pongasi una virgola dopo nitrotoluene e si ometta quella dietro la parola: trovansi.
» 358 riga 4ª Invece di facimente leggasi: facilmente.
» » nota 1ª riga. Dopo 320 aggiungasi: e 355.
» » » 3ª dal sotto in su. Invece di ὀρδός leggasi: ὀρθός.
» 360 riga ultima. Invece di arancia leggasi: aranciata.
» 369 » 18ª Invece di Daltro leggasi: D'altro.
» 371 » 1ª » de » ed.
» 376 » 20ª » (1,5) » (1,4).

Pag. 383 » 13ª » *Nitroparabromobenzina* leggasi: *Nitroparabromojodobenzina*.
» 408 » 20ª » Metabibromobenzina leggasi: Metatribromobenzina.
» 411 » 3ª dal sotto in su. Invece di 1,2,3 leggasi: 1,3,5.
» 421 » 15ª Invece di Riscardato leggasi: Riscaldato.
» 428 colonna 1ª. La 3ª formola invece di $\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$ deve essere : $\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$.
» 429 » 2ª, sostanza 5ª. Invece di Ortojodobenzina leggasi: Ortobijodobenzina.
» 431 » 2ª » 1ª » solfanliico » solfanilico.
» 436 riga 22ª. Invece di piglino leggasi: pigli.
» 438 » 4ª » diretti » dirette.
» » » 21ª omettasi la parola: più.
» 440 tabel., colonna 3ª Invece di: il jodio eesc, leggasi : il jodio esce.
» » nota, riga penultima. Invece di un amidobenzonitrile leggasi: una amidobenzonitrile.
» 443 riga 8ª dal sotto in su. Omettasi il secondo « un ».

Tav. II.
A
N
N'
liquido
0,6550
0,6500
0,6450
0,6400
0,6350
0,6300
0,5750
0,5700
0,5600
0,5550
0,5500
0,5450
0,5400
200°
210°
220°
230°
240°
270°
Valori di w

FASCICOLO IX E X

(Pubblicato il 30 dicembre)

SOMMARIO DI GIORNALI